ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

ZWANZIGSTER BAND

MIT 68 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1896.

Inhalt des zwanzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 29. Mai 1896.

Heft 2.

Ausgegeben am 14. Juli 1896.

Referate:

Bücherschau:

Heft 3.

Ausgegeben am 7. August 1896.

Referate:

Seite

Bücherschau:

Heft 4.

Ausgegeben am 11. September 1896.

Referate:

Bücherschau.

Ueber adiabatische Volumenänderungen an Lösungen.

Von

K. Rogóyski und **G. Tammann.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Bekanntlich giebt die mechanische Wärmetheorie eine Beziehung, mit deren Hilfe man aus den Ausdehnungskoëffizienten und den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck die Temperaturänderungen ableiten kann, welche ein Stoff bei adiabatischer Volumenänderung erleidet. Wesentliche Bedingung jener Beziehung ist, dass die Volumenänderung adiabatisch verläuft, dass während derselben vom System weder Wärme auf- noch abgegeben wird. Da man nicht im Besitze von Stoffen ist, die für die Wärme undurchdringlich sind, so bleibt nichts anderes übrig, als die Volumenänderung und die Messung der Temperatur vor und nach derselben so schnell zu vollziehen, dass der während dieser Zeit stattfindende Wärmeaustausch zu vernachlässigen ist. Gesetzt, diese Bedingung ist erfüllt, so ist noch die Erfüllung einer anderen notwendig, damit die Beobachtung mit der Rechnung übereinstimmt. Es müssen nämlich alle Vorgänge, welche sich während der Volumenänderungen im System abspielen, innerhalb der geringen Zeit, welche zwischen den beiden Temperaturbestimmungen verstreicht, vollständig geworden sein. Haben sich dieselben während dieser Zeit noch nicht oder nicht vollständig abgespielt, so werden an den beobachteten Temperaturänderungen noch diejenigen Teile fehlen, welche durch die Wärmetönungen jener Prozesse bedingt werden.

Man ersieht, dass aus dem Vergleich der beobachteten mit den berechneten Temperaturänderungen, sowie aus der Geschwindigkeit des Temperaturausgleichs nach adiabatischer Zustandsänderung Vorstellungen über die Geschwindigkeit von Reaktionen in homogenen Systemen, welche während Druck- oder Volumenänderungen vor sich gehen, gewonnen werden können. Stimmen innerhalb der Fehlergrenzen die Resultate der Beobachtung mit der Rechnung überein, so wäre hieraus zu schliessen, nicht dass bei der Volumenänderung derartige Reaktionen (Dissociation,

Association) nicht stattfinden, sondern dass entweder die sie begleitenden Reaktionen von so geringer Wärmetönung begleitet sind, dass die von ihnen verursachten partiellen Temperaturänderungen kleiner als die Fehlergrenzen der Beobachtung sind, oder dass sich jene Reaktionen so schnell abspielen, dass sie auch in kleinen Zeitintervallen (1 bis 2 Sekunden) vollständig geworden sind.

Suchen wir uns von den Reaktionen, welche speziell in Lösungen bei Druckänderungen vor sich gehen können, etwas genauere Rechenschaft zu geben und fassen besonders den Fall der elektrolytischen Dissociation sowie den der eventuellen Hydratbildung näher ins Auge. Da, wie früher gezeigt[1]), man die Änderung des Grades der elektrolytischen Dissociation durch Drucksteigerung auf der Lösung berechnen kann, und da die Dissociationswärmen mancher Elektrolyte durch die Untersuchungen von Arrhenius[2]) bekannt sind, so können wir auch die Wärmemengen berechnen, welche beim plötzlichen Sinken des Druckes durch Rückgang der Dissociation von der Lösung aufgenommen oder abgegeben werden. Wie früher berechnet, wächst die Dissociationskonstante k eines binären Elektrolyten bei Steigerung des Drucks auf 500 Atmosphären um circa 23 °/₀, daraus folgt, dass der Dissociationsgrad eines Elektrolyten von der k-Grösse der Flusssäure bei jener Druckerhöhung in normaler Lösung um circa 11 °/₀ zunimmt. Bei einer normalen Lösung von Zinksulfat nimmt derselbe um circa 5 °/₀ zu und bei Elektrolyten wie $NaCl$ beträgt diese Zunahme weniger als 1 °/₀. Nun besitzt Flusssäure nach Arrhenius die Dissociationswärme — 3550 cal., $ZnSO_4$ wohl eine der des $CuSO_4$ ähnliche circa — 1000 cal. und $NaCl$ — 81 cal. Demnach müsste beim Rückgang der Dissociation durch jene Druckänderung von den normalen Lösungen jener Stoffe 390, 50 und 0 cal. aufgenommen werden, oder jene Lösungen müssten sich um 0·39°, 0·05° und 0·000° abkühlen. Gesetzt, der Rückgang der Dissociation vollzieht sich langsam im Vergleich zu der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Druckänderung vollzieht, dann muss die mit Hilfe der Gleichung der adiabatischen Zustandsänderung gefundene Temperaturabnahme bei Druckverminderung sich von der wirklich beobachteten Grösse um jene Temperaturdifferenzen unterscheiden, vorausgesetzt, dass die in die Rechnung eingehenden Bestimmungsstücke sich auf Zustände beziehen, in denen die Dissociation ihren der herrschenden Temperatur und Druck entsprechenden normalen Wert erreicht hat.

---

[1]) Diese Zeitschr. **17,** 726 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **4,** 96 (1889).

Man ersieht, dass bei den sogenannten schwachen Elektrolyten mit grosser Dissociationswärme die Temperaturänderungen wegen Zurückbleibens der Dissociation so beträchtlich sind, dass sie der Beobachtung, wenn die Geschwindigkeit des Rückganges nicht gar zu gross ist, nicht entgehen können. Solche Fälle sind im folgenden nicht untersucht worden, bei den untersuchten Lösungen ist auch bei sehr geringer Dissociationsgeschwindigkeit eine Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung, die mehr als 0·01° beträgt, nicht zu erwarten.

Ausser der elektrolytischen Dissociation geht bei Druckerhöhung wahrscheinlich noch Bildung von Hydraten vor sich. Die Wärmetönung dieser Reaktion ist recht bedeutend, die Grösse der Volumenänderung sowie die Dissociationskonstante des Hydrats unbekannt. Gesetzt, bei Druckerniedrigung tritt Zerfall der Hydrate und hierdurch Absorption von Wärme ein, so könnten die gefundenen Abweichungen zwischen beobachteter und berechneter Temperaturänderung bei Zinksulfatlösungen durch verspäteten Zerfall von Hydraten erklärt werden.

Die Untersuchung der Temperaturänderungen bei Lösungen nach adiabatischen Zustandsänderungen hat noch ein anderes Interesse. Da jene durch die Werte der Ausdehnungskoëffizienten und der spezifischen Wärmen unter konstantem Druck bestimmt werden, so könnte aus den beobachteten adiabatischen Temperaturänderungen der Lösungen nach starken Druckänderungen geurteilt werden, ob sich die Lösungen betreffs Ausdehnungskoëffizienten und spezifischen Wärmen so verhalten, wie es der Kongruenzsatz der thermodynamischen Flächen fordert. Eine solche Prüfung wäre um so wünschenswerter, je weniger von den Ausdehnungskoëffizienten der Lösungen unter konstanten höheren Drucken bekannt ist. In der That wissen wir von diesen gar nichts, und sind dieselben der direkten Bestimmung jedenfalls schwerer zugänglich als die adiabatischen Temperaturänderungen.

Berechnung der Temperaturänderungen bei adiabatischer Druckänderung im Falle der Gültigkeit des Kongruenzsatzes der thermodynamischen Flächen.

Aus der bekannten Gleichung $dQ = C_p dT - T\frac{d_p v}{dT} dp$ folgt bei Vernachlässigung der äusseren Arbeit für eine adiabatische Druckänderung, für welche $dQ = 0$ ist, die Beziehung $\frac{d_Q T}{dp} = \frac{T}{C_p}\frac{d_p v}{dT}$. Hier ist C_p gemessen in mechanischem Mass, um von diesem zu kalorischem überzugehen, hat man $C_p = Ec_p$ zu setzen.

$$\frac{d_Q T}{dp} = \frac{T}{E c_p} \frac{d_p v}{d T}.$$

Bei Anwendung dieser Gleichung zu numerischen Berechnungen ist zu beachten, dass nach Annahme der Gewichts- und Volumeneinheit c_p, dp und $\frac{d_p v}{d T}$ sich auf diese zu beziehen haben, und dass E sich auf dieselbe Gewichtseinheit und auf eine Längeneinheit, die gleich der Kante des Kubus der Volumeinheit ist, zu beziehen hat.

Um schliesslich von Differentialen des Drucks zu Werten derselben überzugehen, die gross genug sind, damit die Änderungen der Temperatur der Messung zugänglich werden, ist jene Gleichung zu integrieren. Zu diesem Zweck müssen $\frac{d_p v}{d T}$ und c_p als Funktionen des Drucks bekannt sein. Für einige Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol etc. können $\frac{d_p v}{d T}$ und $\frac{d_p^2 v}{d T^2}$ in ihrer Abhängigkeit vom äusseren Druck aus den Daten Amagats abgeleitet werden. Die Kenntnis von $\frac{d_p^2 v}{d T^2}$ ist zur Berechnung von c_p als Funktion des Drucks nötig (siehe diese Zeitschr. **18**, 625). Für Lösungen sind jene Quotienten als Funktionen des Drucks nicht bestimmt worden, doch kann für Lösungen, die dem Kongruenzsatze der thermodynamischen Flächen folgen, die Differentialgleichung der adiabatischen Zustandsänderung integriert werden.

Nach jenem Satze gilt für die auf die Einheit des Volumens bezogenen Ausdehnungskoëffizienten der Lösung und des Lösungsmittels die Beziehung

$$\text{Lösung} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\Delta K + p} \text{Lösungsmittel.}$$

Der Ausdehnungskoëffizient der Lösung unter dem Druck p ist gleich dem des Lösungsmittels unter einem Druck, der jenen um ΔK, die Differenz der Binnendrucke zwischen Lösung und Lösungsmittel, übertrifft.

In einer früheren Abhandlung wurde gezeigt, dass man die Wärmekapazität einer Lösung als Summe der Wärmekapazitäten des gelösten Stoffes im gasförmigen Zustand und des Lösungsmittels unter dem erhöhten Binnendruck in der Lösung betrachten kann. Bedeutet c_p die Wärmekapazität der Gewichtseinheit des reinen Lösungsmittels unter dem Drucke p, so beträgt dieselbe in der Lösung $c_{\Delta K + p}$. Die Wärmekapazität des gelösten Stoffs ist so gering, dass wir dieselbe vernachlässigen können, so lange der Prozentgehalt der Lösung 15 % nicht überschreitet. Bezeichnet man den Prozentgehalt des gelösten Stoffes

mit z, so ist die spezifische Wärme des Lösungsmittels in der Lösung mit $\frac{100-z}{100}$ zu multiplizieren, um die Wärmekapazität der Gewichtseinheitlösung zu finden.

Lautet das Integral der adiabatischen Zustandsgleichung für das reine Lösungsmittel

$$\Delta_Q T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T}{E c_p} \frac{dv}{dT} dp,$$

so ergiebt sich für eine Lösung

$$\Delta_Q T = \frac{100}{100-z} \int_{\Delta K + p_1}^{\Delta K + p_2} \frac{T}{E c_{\Delta K + p}} \frac{dv}{dT} dp.$$

Nach der Berechnung der Integrationskurve fürs Lösungsmittel können die zu beliebigen Druckänderungen gehörigen $\Delta_Q T$ für Lösungen, deren ΔK bekannt ist, ermittelt werden, indem man das Integral nicht wie fürs Lösungsmittel zwischen den Grenzen p_1 und p_2, sondern zwischen den Grenzen $\Delta K + p_1$ und $\Delta K + p_2$ nimmt. Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung beweist die Gültigkeit des Kongruenzsatzes. Um solch einen Vergleich anzustellen, empfiehlt es sich, die Versuche mit wässrigen Lösungen bei 0° auszuführen, weil bei dieser Temperetur $\Delta_Q T$ sich mit dem Druck stärker ändert als bei höheren Temperaturen.

Numerische Gleichungen.

Zur Berechnung von $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{t=0}$ wurden die Differenzen der Volumina[1]) des Wassers bei 0° und 2·10° in Abhängigkeit vom Druck graphisch dargestellt. Nach Division der Ordinaten durch die Temperaturdifferenz erhält man die Quotienten $\frac{\Delta v}{\Delta t}$, bezogen auf die Gewichtseinheit Wasser. Folgende 3 lineare Gleichungen geben dieselben innerhalb der bezeichneten Druckintervalle wieder:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = -0{\cdot}000057 + 0{\cdot}000000343\, p \quad \text{von 0 bis 500 Atm.}$$

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = +0{\cdot}000124 + 0{\cdot}000000133\, (p-500) \quad \text{von 500 bis 2000 Atm.}$$

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = +0{\cdot}000323 + 0{\cdot}000000066\, (p-2000) \quad \text{von 2000 bis 3000 Atm.}$$

[1]) Amagat, Ann. de chim. et de phys. (6) **29**, 544 (1893).

Zur Reduktion auf die Volumeneinheit wurden die $\frac{\Delta v}{\Delta t}$-Werte durch die ihnen entsprechenden Werte der Volumina v_p dividiert. Nach Berechnung von c_p bei 0° (siehe diese Zeitschr. **18**, 625) wurden diese ebenfalls in die soeben erhaltenen Quotienten dividiert. Um schliesslich die Werte $\frac{T}{Ec_p}\,\frac{\Delta_p v}{\Delta T}$ zu erhalten, müssen die letzten Quotienten noch mit $\frac{273 \times 10334}{424 \times 1000} = 6{\cdot}65$ multipliziert werden. Nach Ausführung dieser Operationen erhält man für $\frac{T}{Ec_p}\,\frac{\Delta v}{\Delta t}$ in Abhängigkeit vom Druck folgende Ausdrücke:

$$\frac{T}{Ec_p}\,\frac{\Delta v}{\Delta t} = -0{\cdot}00038 + 0{\cdot}00000233\,p \text{ von 0 bis 500 Atm.}$$
$$= +0{\cdot}00089 + 0{\cdot}00000096\,p \text{ von 500 bis 2000 Atm.}$$
$$= +0{\cdot}00233 + 0{\cdot}00000045\,p \text{ von 2000 bis 3000 Atm.}$$

Multipliziert man obige Gleichungen mit dp und integriert dieselben, so erhält man $\Delta_Q T$ in Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur 0° für Wasser:

$$\Delta_Q T = -0{\cdot}00038\,p + 0{\cdot}00000116\,p^2 \text{ von 0 bis 500 Atm.}$$
$$= +0{\cdot}00089(p-500) + 0{\cdot}00000048(p-500)^2 \text{ von } 500-2000 \text{ A.}$$
$$= +0{\cdot}00233\,(p-2000) + 0{\cdot}00000022\,(p-2000)^2 \text{ von 2000 bis 3000 Atm.}$$

Zur bequemeren Berechnung der Temperaturänderungen $\Delta_Q T$ bei adiabatischer Druckerhöhung auf Wasser von 0° dient folgende Tabelle, die mit Hilfe obiger Gleichungen berechnet wurde. Die Werte von $\Delta_Q T$ sind auf 0·001° abgerundet.

p	$\Delta_Q t$	$\Delta\Delta \times 10^3$
100	— 0·026	
200	— 0·030	+ 4
300	— 0·010	— 20
400	+ 0·034	+ 24
500	+ 0·100	66
600	+ 0·194	94
700	+ 0·297	103
800	+ 0·410	113
900	+ 0·533	123
1000	+ 0·665	132
1200	+ 0·958	293
1400	+ 1·290	332
1600	+ 1·660	370
1800	+ 2·068	408
2000	+ 2·515	447

Handelt es sich um adiabatische Druckerniedrigungen, so erhalten die $\Delta_Q t$ entgegengesetzte Zeichen. In den experimentell wichtigen Fällen der Druckerniedrigung von p auf 1 Atmosphäre hat man beim Wasser die zu p gehörigen Werte von $\Delta_Q t$ einfach mit Hilfe der Tabelle zu interpolieren. Bei Lösungen ist von dem $\Delta_Q t$-Wert, welcher dem Druck $\Delta K + p$ entspricht, diejenige von $\Delta_Q t$ zu subtrahieren, welche dem Druck $\Delta K + 1$ entspricht.

Zur Berechnung der adiabatischen Temperaturänderungen des Wassers bei anderen Temperaturen sind folgende Formeln in der oben beschriebenen Weise aus der thermodynamischen Oberfläche des Wassers nach Amagat abgeleitet worden:

$$t = 10^0 \quad \Delta_Q T = 0{\cdot}00063\,p + 0{\cdot}00000093\,p^2 - 0{\cdot}0_6000145\,p^3$$
$$t = 15^0 \quad \Delta_Q T = 0{\cdot}00122\,p + 0{\cdot}00000054\,p^2 - 0{\cdot}0_6000064\,p^3$$
$$t = 20^0 \quad \Delta_Q T = 0{\cdot}00144\,p + 0{\cdot}00000050\,p^2 - 0{\cdot}0_6000052\,p^3$$
$$t = 30^0 \quad \Delta_Q T = 0{\cdot}00222\,p + 0{\cdot}00000030\,p^2 - 0{\cdot}0_6000024\,p^3$$

Methoden der Temperaturmessung nach adiabatischen Druckänderungen und die Resultate früherer Beobachter.

Es sind bis jetzt 3 verschiedene Methoden zur Bestimmung der Temperatur nach adiabatischer Druckänderung zur Anwendung gelangt.

Regnault[1]) und Joule[2]) haben mittels eines Thermoelements die Temperaturänderungen nach geringfügiger Druckänderung bis zu 30 Atm. bestimmt. Die Resultate Joules, welche in Zusammenstellung mit den Resultaten der Rechnung W. Thomsons allgemein bekannt sind, besitzen, da die Grösse der Temperaturänderungen des Wassers unter Joules Versuchsbedingungen nur wenige Tausendstel eines Grades beträgt, einen qualitativ orientierenden Charakter. Eine Prüfung der Theorie und Erfahrung bis zu Druckänderungen, welche deutliche Temperaturänderungen ergeben, ist für Wasser noch nicht ausgeführt worden.

Ebenfalls mittels eines Thermoelements haben Tait[3]), Marshall, M. Smith und Omond[4]) die Temperaturänderungen des Wassers bis zu Druckänderungen von 600 Atm. bestimmt. Ihre Resultate sind dem Diagramm Taits (Report on Some of the physical properties of Water p. 52) entnommen und befinden sich in der folgenden Tabelle eingeklammert

[1]) Memoires de l'Academie de Paris **21**, 462 (1847).
[2]) Philos. Trans. **133** (1859).
[3]) Proc Roy. Soc. Edinb. **11**, 217 (1881).
[4]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **11**, 626 u. 809 (1882).

unter den entsprechenden, mit Hilfe der mitgeteilten Formeln berechneten Temperaturänderungen.

		$\Delta_Q T$		
p/t	152	304	457	609
0°	— 0·032	— 0·009	+ 0·072	+ 0·203
	(— 0·02)	(+ 0·02)	(+ 0·08)	(+ 0·15)
10°	+ 0·127	+ 0·272	+ 0·468	+ 0·695
	(+ 0·08)	(+ 0·21)	(+ 0·33)	(+ 0·48)
15°	+ 0·197	+ 0·419	+ 0·664	+ 0·929
	(+ 0·13)	(+ 0·29)	(+ 0·47)	(+ 0·67)
30°	+ 0·337	+ 0·702	+ 1·075	+ 1·458

Bei 0° stimmen die berechneten und gefundenen, eingeklammerten, Temperaturänderungen bis auf wenige Tausendstel eines Grades überein. Bei höheren Temperaturen sind die gefundenen Temperaturänderungen durchweg kleiner als die berechneten, wahrscheinlich hat diese Abweichung seinen Grund darin, dass das Thermoelement den Temperaturänderungen nicht schnell genug folgt.

Ausser diesen Messungen besitzen wir noch einige von P. Galopin [1]), welche nach einer wesentlich anderen Methode ausgeführt sind. Ein Vergleich der Messungen Galopins mit den Resultaten der Rechnung ergiebt, dass Galopin bedeutend grössere Temperaturänderungen gefunden hat, als sich aus obigen Formeln ergeben:

gefunden bei 0·3 bis 0·7°	+ 0·182°	berechnet	+ 0·100
bei 10°	+ 0·593°		0·546.

Druckerhöhung 500 Atm.

Galopin hat die von ihm untersuchten Flüssigkeiten in einen Stahlcylinder, dessen Axe ein engeres Stahlrohr behufs Einführung eines Quecksilberthermometers durchsetzte, einer Druckänderung von 500 Atm. unterworfen. Bei der Berechnung seiner Beobachtungen nimmt er an, dass der Stahlcylinder keine Druckänderung erlitt, weil dessen äusseres Volumen bei Steigerung des Drucks im Innern sich nicht merkbar änderte. Mag auch die äusserste Schicht des Cylinders von den Druckänderungen im Cylinder nicht beeinflusst sein, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass die inneren Schichten solche erlitten, und dass die diesen Druckänderungen äquivalenten Wärmemengen von der gesamten durch Druckänderung bedingten Wärme abzuziehen sind. Da aber der Betrag der Wärmemenge, welche der Zustandsänderung des Stahlcylinders entspricht, nicht auf unabhängigem Wege ermittelt worden ist, so bleibt es fürs erste bei jener Annäherung.

[1]) Effets thermiques dus à la compression per Paul Galopin. Genève 1893.

Eine dritte Methode ist von J. Drecker[1]) benutzt worden. Dieselbe gründet sich auf Bestimmungen der Volumenunterschiede der Flüssigkeit nach adiabatischer und isothermer Druckerniedrigung, aus dieser Differenz kann dann die Temperaturänderung bei adiabatischer Druckerniedrigung abgeleitet werden. Die Methode stellt sehr hohe Anforderungen an die Beständigkeit der Temperatur im Bade und leidet an dem Übelstande, dass die Glasgefässe nach grösseren Druckänderungen ihr ursprüngliches Volumen nicht momentan annehmen. Wartet man aber längere Zeit, so tritt Wärmeaustausch zwischen der Flüssigkeit und der Gefässwand, deren Temperaturen durch die adiabatische Druckänderung verschieden geworden sind, ein. Über die Ausführung der Methode und die bei geringen Druckänderungen erlangten guten Resultate muss auf die Abhandlung S. 21 verwiesen werden.

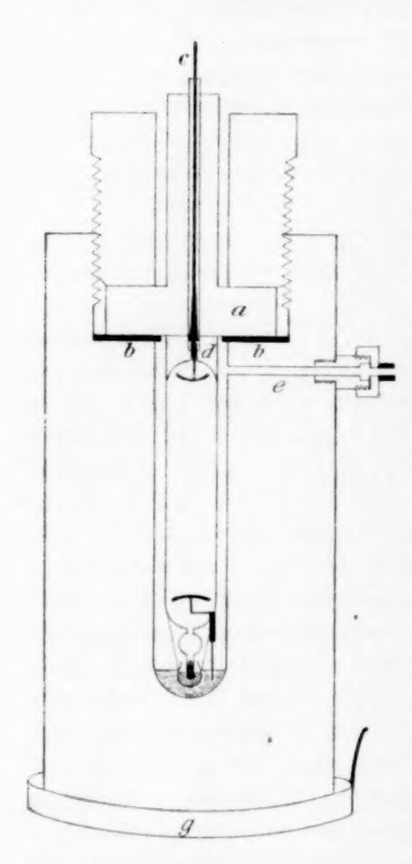
Wir haben eine vierte Methode zum Zweck der Temperaturmessung nach adiabatischer Druckerniedrigung angewandt, welche gegenüber den früher besprochenen einige Vorzüge besitzt. Dieselbe beruht auf der Messung der elektrischen Widerstände der Flüssigkeit. Eine Lösung besitzt bei der Temperatur t unter dem Druck p den Widerstand w_p, lässt man nun den Druck auf der Lösung plötzlich auf 1 Atm. sinken, so wird ihr Widerstand nicht auf den der Temperatur t und dem Druck 1 Atm. entsprechenden Widerstand w_{1c} steigen, sondern infolge des Sinkens der Temperatur wird derselbe noch höher steigen: w_Q. Ist die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bekannt, so lässt sich die Temperaturabnahme beim Sinken des Drucks aus der Differenz $w_Q - w_{1\cdot c}$ leicht berechnen. Die Empfindlichkeit und die Genauigkeit dieser Methode hängen von der der Widerstandsbestimmungen in erster Linie ab. Wie sich weiterhin herausstellen wird, kann man nach dieser Methode die Temperatur in günstigen Fällen bis auf 0·01° bestimmen. Ist die Empfindlichkeit dieser Methode der Temperaturmessung auch relativ gering, so besitzt sie vor anderen den Vorzug, dass sie auf Eigenschaftsänderung des Stoffes, welcher die zu messende Temperaturänderung erleidet, basiert, Zwischenkörper, die sonst zur Temperaturmessung unumgänglich sind, vermeidet. Ferner kann die Messung der betreffenden Widerstände so rasch ausgeführt werden, dass die Zustandsänderung wirklich als adiabatisch zu betrachten ist.

---

[1]) Über die innere Ausdehnungsarbeit von Flüssigkeitsgemischen. Aachen 1883.

Ausführung der Messungen und deren Resultate.

Die Form des Widerstandsgefässes mit platinierten Elektroden ist in beistehender Figur zu ersehen. Konzentriertere Lösungen wurden in einem Gefässe mit grösseren cylindrischen Elektroden und mit stark verjüngtem mittlerem Theile untersucht. Um die Lösungen in diesem Gefässe Drucken bis zu 500 Atm. unterwerfen zu können, taucht das Gefäss in das Innere eines starken Stahlcylinders. Die beiden Elektrodendrähte waren in den Glasröhren, durch die sie aus dem Gefäss traten, mit Siegellack befestigt. Der Draht der unteren Elektrode führte in eine Schicht Quecksilber am Boden des Hohlraums im Stahlcylinder. Am unteren Ende trug das Widerstandsgefäss eine kugelförmige Erweiterung, die in eine Röhre ausmündete, welche in ein Glasgefäss mit Quecksilber tauchte. Dieses Gefäss hing in einem Beutelchen aus Drahtnetz an zwei Seidenfäden, die an zwei in den Bronzeaufsatz *a* eingelassenen Ösen befestigt wurden. Durch Anziehen der grossen Druckschraube wurde der Bronzeaufsatz *a* gegen die Lederdichtung *b* gepresst. Durch den konisch durchbohrten Bronzeaufsatz führte ein konischer Kupferdraht *c*, in dessen unteres dickes Ende das Platindrahtende der oberen Elektrode eingeschraubt werden kann. Über den konischen Kupferdraht wurde ein fleischiges Gummirohr gezogen, so dass es der ganzen Länge nach mit leichtem Druck dem konischen Kupferdraht anlag und am unteren Ende über das freie Stück des Platindrahts auf die von ihm durchsetzte Glasröhre geklappt werden konnte, *d*. Vor dem Anschrauben des Widerstandsgefässes an den mit dem Gummischlauch bekleideten Kupferdraht wurde dieser durch die konische Bohrung des Blocks *a* gezogen, so dass es sich in dieser gerade hielt. Nach Anziehung der grossen Druckschraube wurde der



Stahlcylinder mit der Cailletetpumpe verbunden, mittels welcher durch den Kanal *e* Wasser in den Cylinder gepresst wurde. Bei erstem, auch zweitem Kolbenhube der Pumpe spritzte das Wasser aus dem Kanal zwischen Gummischlauch und Bronzewand empor, dann trat Selbstdichtung ein. Diese Art des Verschlusses hat sich besser bewährt als das sorgfältigste Einkitten des Drahtes, auch betreffs Isolation liess dieser Verschluss nichts zu wünschen übrig. Will man späterhin den Draht aus der konischen Bohrung des Bronzeblocks entfernen, so braucht man Draht und Gummischlauch nicht zu opfern.

Um die untere Elektrode metallisch mit der weiteren Leitung zu verbinden, wurde der Stahlcylinder, nachdem dessen unterer Teil sorgfältig abgeputzt war, in eine gut amalgamierte Kupferpfanne *d*, deren Boden mit Quecksilber bedeckt war, gestellt. Durch den Druck des schweren Stahlcylinders auf die Pfanne wurde genügender Kontakt erzielt. An die Kupferpfanne war ein Kupferdraht gelötet, der zur Brücke führte. Der Stahlcylinder wurde in einem geräumigen Cylinder von Eisenblech aufgestellt. Letzterer stand in einem Holzgefäss. Der Raum zwischen Stahlcylinder und Eisenblechmantel wurde mit kleinen Eisstückchen angefüllt, der Zwischenraum zwischen letzterem und dem Holzgefäss mit Watte gefüllt. Oben wurde das den Stahlcylinder umgebende Eis mit Watte und Filzstücken bedeckt. Für Abfluss des Schmelzwassers war Sorge getragen.

Die Widerstände wurden nach der Methode von Kohlrausch mittels Telephon bestimmt. Die Dimensionen der Widerstandsgefässe und ihrer Elektroden waren so gewählt, dass das Optimum des Tonminimums zu erwarten war [1]). Um ein möglichst scharfes Tonminimum zu erzielen, wurden alle diesbezüglichen Ratschläge F. Kohlrauschs berücksichtigt. Als Brücke diente die Kohlrauschsche Walze. Brücke und Widerstandsgefäss wurden sorgfältig kalibriert und die Widerstände der Zuleitungsdrähte bestimmt. Der Einstellungsfehler an der Brücke aufs Minimum des Tons betrug höchstens 0·2 Skalenteile der Brückenteilung, was einem Fehler des zu messenden Widerstandes von 0·075 $^0/_0$ entspricht. Beträgt die Abnahme des Widerstandes pro Grad 3 $^0/_0$, so entspricht jener Widerstandsfehler einem Fehler in der Temperaturbestimmung von 0·03°. War das Minimum des Tones besonders deutlich, so wurden an den Enden der Brücke je 10 cm angehängt, dann entsprach der Fehler von 0·2 Teilstrichen der Brückenteilung 0·04 $^0/_0$ des Widerstandes oder 0·015°. Besondere Aufmerksamkeit wurde auf die

---

[1]) Wied. Ann. **49**, 225 (1893).

Druckmessung verwandt. Das Bourdonmanometer (Société Genevoise) der Cailletetpumpe wurde mit einem vom hiesigen Universitätsmechaniker Herrn Schultze angefertigten Amagatmanometer [1]) verbunden und bis 500 Atm. kalibriert, als Mittel viermaliger Kalibration des Bourdonmanometers ergeben sich folgende wahre Drucke:

Direkte Ablesungen am Bourdonmanometer	Wirklicher Druck gemessen mit dem Amagatmanometer
100 Atm.	101·1 Atm.
200	200·2
300	300·6
400	400·2
500	497·9

Die Druckablesungen bei den folgenden Versuchen wurden immer der Bequemlichkeit wegen am Bourdonmanometer ausgeführt und nach jener Tabelle korrigiert.

Die Messungen des Druckeinflusses auf den elektrischen Widerstand, sowie die der Änderung des Widerstandes nach plötzlicher Temperaturänderung wurden in folgender Weise ausgeführt. Nachdem sich im Stahlcylinder Temperaturgleichgewicht mit dem Eisbade hergestellt hatte, wurde der konstant gewordene Widerstand bei geöffnetem Hahn der Cailletetpumpe gemessen, w (nicht tabelliert). Darauf wurde der Hahn geschlossen und der Druck auf die in folgender Tabelle verzeichneten Drucke p erhöht. Nach Druckerhöhung um 100 und 200 Atm. musste 15 Minuten, nach solcher um 300 Atm. 20 Minuten und nach der um 400 bis 500 Atm. 25 Minuten lang gewartet werden, bis der Widerstand durch Ausgleich der durch Kompression hervorgerufenen Erwärmung der Lösung konstant geworden war. Nach Messung des Widerstands der Lösung w_p unter dem Drucke p wurde der Hahn der Cailletetpumpe schnell geöffnet und sofort auf der Brücke die neue Einstellung des Tonminimums aufgesucht. Von der Öffnung des Hahns bis zum Auffinden der neuen Einstellung verstrichen höchstens 1 bis 2 Sekunden. Der dieser Einstellung entsprechende Widerstand ist unter w_Q tabelliert.

Nachdem innerhalb weiterer 25 Minuten sich die Temperatur der Lösung nach der Druckerniedrigung wieder gehoben hatte, wurde der Widerstand w_1 wiederum bestimmt, gewöhnlich unterschied sich derselbe um ein geringes von dem Werte der ersten Messung. Betrug der Unterschied beider Bestimmungen, zwischen denen $^1/_2$ Stunde verflossen war, mehr als 0·1 $^0/_0$, so wurden die Messungen verworfen.

[1]) Ann. de chim. et de phys. (6) **29**, 250 (1893).

Die Geschwindigkeit jener Widerstandsänderung hängt von der Höhe der Zimmertemperatur ab. Bei 10° Zimmertemperatur und guter Verpackung des Stahlcylinders brauchte fast keine Messung verworfen zu werden. Zur Berechnung der Temperaturänderung nach plötzlicher Druckerniedrigung wurde aus jenen beiden Messungen der Widerstände unter dem Druck einer Atmosphäre der Widerstand der Lösung zur Zeit der Öffnung des Hahns interpoliert. Dieser Wert w_{1c} ist tabelliert. Ist der Temperaturkoëffizient des Widerstandes $\alpha = \frac{w_{t_2} - w_{t_1}}{w_1 (t_2 - t_1)}$ bekannt, so erhält man die Temperaturänderung bei plötzlicher Druckänderung $\Delta_Q t = \frac{w_{c_1} - w_Q}{w_Q \alpha}$.

Für manche Lösungen sind die Bestimmungen wiederholt worden. Man findet in solchen Fällen für denselben Druck zwei voneinander zuweilen beträchtlich verschiedene Widerstände aufgeführt, das rührt daher, weil sich die Kapazität des Widerstandsgefässes durch neues Einkitten der Elektroden geändert hatte. Die wechselnden Kapazitäten sind nicht aufgeführt, zum Teil auch nicht unabhängig bestimmt worden, weil es sich hier nicht um Bestimmung der absoluten Widerstände handelte.

Die Konzentration der untersuchten Lösungen ist in Prozenten angegeben, Menge des Gelösten in 100 Teilen der Lösung.

p	w_{1c}	w_Q	$\Delta_Q t^0$	w_p	$\frac{w_{1c} - w_p}{w_{1c}} \times 100$
KCl 0·747 %					
101	289·53	290·23	— 0·07	285·10	1·53
200	289·42	289·94	— 0·05	280·36	3·13
300	289·36	290·40	— 0·11	276·18	4·55
400	289·36	290·46	— 0·12	272·27	5·91
498	289·42	290·87	— 0·15	268·86	7·10
KCl 7·11 %					
101	206·43	206·76	— 0·05	205·00	0·69
200	207·35	207·34	— 0·16	202·18	2·02
300	206·10	207·67	— 0·26	199·76	3·08
400	206·01	208·68	— 0·44	197·70	4·03
498	205·93 205·44	208·76 208·76	— 0·47 — 0·55	195·57 195·54	5·03 4·82
KCl 19·43 %					
101	74·835 74·850	75·234 75·172	— 0·23 — 0·18	74·347 74·499	0·64 0·47
200	74·880	75·570	— 0·39	73·952	1·24
300	74·712	75·772	— 0·60	73·575	1·52
400	74·805	76·081	— 0·72	73·200	2·14
498	74·850	76·547	— 0·95	72·840	2·69

p	w_{1c}	w_Q	$\Delta_Q t^0$	w_p	$\frac{w_{1c} - w_p}{w_{1c}} \times 100$
	0·75% KCl	$\alpha = 0·0327$	Bouty, Ann. de chim. et de phys. (6) **14** (1888).		
	7·11% KCl	$\alpha = 0·0291$			
	19·83% KCl	$\alpha = 0·0232$			
$NaCl$ 5.63%					
101	289·94 290·11	290·70 291·05	— 0·09 — 0·11	286·76 286·43	1·10 1·27
200	290·05 289·94	291·40 291·28	— 0·15 — 0·15	283·06 283·29	2·41 2·29
300	289·77 290·11	291·87 292·33	— 0·24 — 0·25	280·36 280·36	3·25 3·36
400	289·94	293·74	— 0·42	277·95	4·13
498	289·94	294·86	— 0·55	275·90	4·84
$NaCl$ 10·68%					
101	165·80 160·94	167·20 162·16	— 0·29 — 0·22	164·56 160·07	0·75 0·54
200	165·50 161.17	167·27 162·78	— 0·37 — 0·34	163·27 159·23	1·35 1·00
300	164·60 161·27	166·80 163·64	— 0·47 — 0·51	161·31 158·17	2·00 1·92
400	164·17	167·41	— 0·67	159·97	2·56
498	160·98	164·70	— 0·79	156·06	3·06
$NaCl$ 24·47%					
101	102·22	103·04	— 0·26	102·38	— 0·16
200	102·08	103·70	— 0·52	102·55	— 0·46
300	101·81	104·27	— 0·78	102·43	— 0·61
400	101·65	105·06	— 1·08	102·47	— 0·81
498	101·61	105·44	— 1·21	102·73	— 1·10
	5·63% $NaCl$	$\alpha = 0·0304$	Raseborn, Diss. Halle (1889), S. 54.		
	10·68% $NaCl$	$\alpha = 0·0287$			
	24·47% $NaCl$	$\alpha = 0·0300$			
$ZnSO_4$ 2·855%					
101	271·10 271·00 [1]	271·38 273·12 [1]	—0·03 —0·01 [1]	261·68 261·56 [1]	3·47 3·46 [1]
200	271·16 270·94	271·54 272·40	—0·05 —0·03	253·48 253·28	6·52 6·52
300	271·16 270·94	271·97 271·76	—0·10 —0·10	246·32 246·13	9·16 9·16
400	271·10 270·94	272·57 271·21	—0·18 —0·18	239·26 239·21	11·74 11·71
498	271·10 270·78	273·23 271·10	—0·26 —0·29	233·28 233·19	13·95 13·88
$ZnSO_4$ 5·555%					
101	160·99 160·99	161·22 161·28	—0·05 —0·06	155·86 155·96	3·19 3·12
200	161·02 161·15	161·48 161·67	—0·09 —0·10	151·16 151·10	6·12 6·24
300	161·06 161·12	161·99 161·93	—0·18 —0·16	146·87 146·98	8·81 8·78
400	161·09 161·09	162·32 162·32	—0·24 —0·24	142·94 143·09	11·27 11·17
498	161·06 161·06	162·90 162·90	—0·36 —0·36	139·57 139·62	13·34 13·31

[1]) Je 10 Ohm an beiden Seiten der Brücke angehängt.

p	w_{1c}	w_Q	$\Delta_Q t$	w_p	$\frac{w_{1c} - w_p}{w_{1c}} \times 100$
$ZnSO_4$ 8·11 %					
101	795·92 795·78	798·64 798·00	—0·10 —0·08	772·72 773·34	2·91 2·82
200	795·78 795·52	800·57 799·60	—0·18 —0·15	751·82 751·52	5·52 5·54
300	795·92 796·25	803·14 802·18	—0·27 —0·22	731·63 731·92	8·08 8·08
400	795·92 796·73	804·58 805·22	—0·32 —0·31	714·08 714·37	10·28 10·34
498	794·52 796·73	807·62 808·28	—0·48 —0·42	697·07 698·49	12·27 12·33

2·85 % $ZnSO_4$ $\alpha = 0·0300$
5·55 % $ZnSO_4$ $\alpha = 0·0316$ } Freund, Wied. Ann. **7**, 48 (1879).
8·11 % $ZnSO_4$ $\alpha = 0·0337$

p	w_{1c}	w_Q	$\Delta_Q t$	w_p	$\frac{w_{1c} - w_p}{w_{1c}} \times 100$
H_2SO_4 3·941 %					
101	111·85 112·43	112·21 112·57	—0·16 —0·06	108·70 109·28	2·82 2·80
200	112·00 112·43	112·25 112·71	—0·11 —0·13	105·80 106·31	5·54 5·44
300	112·03 112·37	112·61 112·89	—0·26 —0·23	103·22 103·53	7·86 7·87
400	112·08 112·30	112·93 113·16	—0·38 —0·39	100·81 100·93	10·06 10·12
498	112·12 112·21	113·34 113·38	—0·55 —0·52	98·582 98·624	12·07 12·11
H_2SO_4 7·688 %					
101	60·127 60·332	60·392 60·428	—0·17 —0·08	58·725 58·919	2·33 2·34
200	60·149 60·199	60·549 60·575	—0·33 —0·31	57·470 57·424	4·45 4·61
300	60·165 60·175	60·598 60·671	—0·36 —0·41	56·251 56·342	6·50 6·37
400	60·127 60·187	60·816 60·914	—0·56 —0·60	55·059 55·159	8·43 8·35
498	60·165 60·260	61·160 61·207	—0·81 —0·77	54·077 54·205	10·12 10·05

3·94 % H_2SO_4 $\alpha = 0·0197$
7·69 % H_2SO_4 $\alpha = 0·0201$ } Bouty, Compt. rend. **108**, 394 (1889).

p	w_{1c}	w_Q	$\Delta_Q t$	w_p	$\frac{w_{1c} - w_p}{w_{1c}} \times 100$
4·995 % C_2H_5OH + 0·604 % $NaCl$					
101	452·75 452·93	453·12 452·84	—0·02 +0·01	445·04 444·95	1·70 1·76
200	453·02 452·93	452·93 452·75	+0·01 +0·01	437·71 437·36	3·37 3·44
300	453·02 452·93	453·20 452·93	—0·01 +0·00	431·02 430·84	4·86 4·88
400	453·02 452·93	453·66 453·39	—0·04 —0·03	424·77 424·59	6·24 6·26
498	453·93 452·93	454·30 454·38	—0·09 —0·10	419·20 419·20	7·45 7·45
10·182 % C_2H_5OH + 0·616 % $NaCl$					
101	499·97 499·17	500·77 500·27	—0·03 —0·05	491·83 491·92	1·63 1·57
200	499·97 499·17	501·57 500·37	—0·07 —0·10	484·61 483·44	3·07 3·15
300	500·27 499·27	502·18 501·48	—0·13 —0·12	478·06 477·20	4·44 4·42
400	500·47 499·37	503·48 502·47	—0·19 —0·18	471·50 470·56	5·79 5·77
498	500·77 499·67	504·99 503·27	—0·22 —0·26	465·69 464·67	7·00 7·00

Bevor wir uns zur Diskussion der adiabatischen Temperaturerniedrigungen der Lösungen wenden, mag hier noch ein Vergleich der Resultate verschiedener Beobachter betreffs des Druckeinflusses auf den elektrischen Widerstand von Lösungen Platz finden.

Vergleicht man unsere Resultate mit denen Finks[1]), indem man aus den Daten Finks die prozentischen Druckeinflüsse auf den elektrischen Widerstand für die Konzentrationen unserer Lösungen interpoliert, so überzeugt man sich, dass für eine 10·68 °/₀ *NaCl*-Lösung die Unterschiede 0·1 °/₀ nicht übersteigen. Etwas grösser sind die Abweichungen bei einer 5·63 °/₀ *NaCl*-Lösung bis 0·2 °/₀, und noch grösser sind dieselben bei der 24·47 °/₀igen Lösung. Fink konnte den Druckeinfluss auf den Widerstand einer solchen Lösung nur nach einer Druckerhöhung von 500 Atm. messen. Viel bedeutender sind die Abweichungen bei den Lösungen von Zinksulfat, dieselben stiegen etwas über 2 °/₀ an. Die Zahlen unserer Doppelreihe von Beobachtungen stimmen ausserordentlich gut überein. Der Grund der Abweichung von Finks Daten muss wohl in der Nichtidentität unserer Lösungen zu suchen sein. Zinksulfat erhält man häufig stark basisch, das von uns untersuchte Präparat genügte den hier zu stellenden Anforderungen.

Ferner hat B. Piesch[2]) Messungen über den Druckeinfluss auf den Widerstand zahlreicher Lösungen veröffentlicht, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht, sind seine prozentischen Druckabnahmen des Widerstandes zwei- bis viermal grösser als die wahren. Diese Thatsache verliert ihr Befremden, wenn man das Verfahren Pieschs berücksichtigt. Es ist sehr zu bedauern, dass das grosse Beobachtungsmaterial von Piesch so ganz der Wissenschaft verloren geht.

Die folgende Zusammenstellung enthält den prozentischen Druckeinfluss auf den Widerstand der Lösung ohne Rücksicht auf das Vorzeichen desselben; dasselbe ist durchweg negativ bis auf das des Druckeinflusses der 24·5 °/₀igen *NaCl*-Lösung.

	NaCl 5·63 °/₀		*NaCl* 10·68 °/₀			*NaCl* 24·47 °/₀		
p	Fink	R.	Fink	R.		Fink	R.	
100	1·22	1·27	0·83	0·75		—	0·16	
200	2·11	2·29	1·46	1·35		—	0·46	
300	3·06	3·25	2·05	2·00		—	0·61	
400	3·89	4·13	2·62	2·56		—	0·81	
500	4·68	4·84	3·09	3·06		0·63	1·10	
	ZnSO₄ 2·85 °/₀		*ZnSO₄* 5·55 °/₀			*ZnSO₄* 8·11 °/₀		
100	2·80	3·47	2·71	3·15	Piesch	2·74	2·86	Piesch
200	5·26	6·49	4·96	6·17	21·84	4·76	5·53	19·88
300	7·48	9·16	7·08	8·79		6·76	8·08	
400	9·70	11·72	9·26	11·22		8·92	10·31	
500	11·62	13·91	11·12	13·32	30·73	10·73	12·30	29·42

[1]) Wied. Ann. **26**, 506 (1885).

[2]) Sitzungsber. der Wiener Akad. **103**, Abt. 2a, 796 (1894).

H_2SO_4

p	R.	Piesch
200	5·53	10·70
500	12·09	19·13

Vergleich der Theorie mit der Erfahrung.

Um die Temperaturänderungen bei adiabatischen Druckänderungen auf Lösungen zu berechnen, bedarf es noch der Kenntnis der ΔK-Werte für jede Lösung. Für *NaCl*- und *KCl*-Lösungen sind dieselben aus früheren [1]) Angaben interpoliert, für $ZnSO_4$ wurden die von Forch [2]) bestimmten Isobaren benutzt. Der Berechnung der ΔK für gemischte Lösungen von Alkohol und *NaCl* wurde das früher [3]) als gültig erkannte Summationsgesetz der ΔK zu Grunde gelegt. Die Partialwerte von ΔK für Alkohol wurden aus de Coppets [4]) Angaben über die Temperaturen der minimalen Volumina der Lösungen von Alkohol in Wasser abgeleitet. Im folgenden sind die berechneten und beobachteten Temperaturänderungen $\Delta_Q t$ nach Erniedrigung des Drucks von p auf 1 Atm. bei der Temperatur des schmelzenden Eises zusammengestellt. Neben denselben befinden sich ihre Differenzen multipliziert mit 100.

KCl	0·747 % Δk 45 Atm.			7·11 % Δk 437			19·43 % Δk 1170		
p	ber.	gef.		ber.	gef.		ber.	gef.	
101	+0·014	−0·07	−9	−0·08	−0·05	3	−0·16	−0·21	−5
200	+0·003	−0·05	−6	−0·17	−0·16	1	−0·32	−0·39	−7
300	−0·02	−0·11	−9	−0·28	−0·26	2	−0·50	−0·60	−10
400	−0·07	−0·12	−5	−0·40	−0·44	5	−0·64	−0·72	−8
498	−0·15	−0·15	0	−0·52	−0·55	3	−1·03	−0·96	7

NaCl	5·63 % Δk 613 Atm.			10·68 % Δk 1124		
101	−0·10	−0·10	0	−0·15	−0·21	−4
200	−0·22	−0·15	7	−0·32	−0·34	−2
300	−0·34	−0·24	10	−0·49	−0·49	0
400	−0·48	−0·42	6	−0·67	−0·67	0
498	−0·62	−0·55	7	−0·86	−0·79	7

$ZnSO_4$	2·85 % Δk 182 Atm.			5·55 % Δk 342			8·11 % Δk 490		
101	+0·02	−0·02	4	−0·06	−0·05	1	−0·10	−0·09	1
200	−0·02	−0·04	−2	−0·14	−0·10	4	−0·21	−0·16	5
300	−0·12	−0·10	2	−0·25	−0·17	8	−0·33	−0·24	9
400	−0·21	−0·18	3	−0·36	−0·24	12	−0·46	−0·32	14
498	−0·31	−0·27	4	−0·48	−0·36	12	−0·60	−0·45	15

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 178 und **14**, 167.

[2]) Wied. Ann. **55**, 100.

[3]) Diese Zeitschr. **14**, 166.

[4]) Compt. rend. **115**, 653 (1892).

H_2SO_4	3·94 % Δk 526 Atm.			7·69 % Δk 1108		
p	ber.	beob.		ber.	beob.	
101	—0·10	—0·11	—1	—0·16	—0·12	4
200	—0·21	—0·12	9	—0·35	—0·32	3
300	—0·32	—0·25	7	—0·51	—0·38	13
400	—0·46	—0·38	8	—0·75	—0·58	17
498	—0·60	—0·54	6	—0·91	—0·79	12

	4·99 % C_2H_5OH + 0·60 % $NaCl$ Δk 45 Atm. + 68 Atm. Δk 113			10·18 % C_2H_5OH + 0·62 % $NaCl$ Δk 200 Atm. + 66 Atm. Δk 266		
101	+0·004	+0·006	0	—0·02	—0·04	—2
200	—0·02	+0·01	1	—0·10	—0·09	1
300	—0·07	—0·01	6	—0·18	—0·13	5
400	—0·13	—0·04	10	—0·28	—0·19	9
498	—0·23	—0·10	13	—0·39	—0·24	15

Bei den Lösungen von KCl und $NaCl$ sind die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Temperaturänderungen ziemlich gleich zwischen positiv und negativ verteilt. Eine deutliche Nichtübereinstimmung findet man bei den Lösungen von Zinksulfat. Das arithmetische Mittel aller Differenzen mit Rücksicht auf Vorzeichen beträgt + 0·04°; die beobachteten Temperaturänderungen sind im allgemeinen kleiner als die berechneten. Der Umstand, dass diese Differenzen auf einer Seite liegen, kann nicht durch Einstellungsfehler an der Brückenwalze bedingt sein. Wohl muss zugegeben werden, dass beim eiligen Aufsuchen des Tonminimums nach plötzlicher Druckerniedrigung um mehr als 0·2 Teilstriche, also um mehr als 0·03° gefehlt werden könnte. Es dürfte verfrüht sein, jetzt schon die Gründe jener Abweichung bestimmen zu wollen.

Man wird bemerken, dass der hier erreichte Anschluss der Rechnung an die Theorie besser ist als diejenige der Beobachtungen von Tait, seinen Schülern und Galopin.

Ferner ist hier eine weitere Bestätigung des Kongruenzsatzes der thermodynamischen Flächen der Lösungen und ihres Lösungsmittels erbracht worden. Es folgt, dass die Ausdehnungskoëffizienten der Lösungen bei 0° gleich sind denen des Lösungsmittels unter den äusseren Drucken ΔK. Leider setzen uns unsere Versuche nicht in Stand, über die Gültigkeitsgrenze dieses Satzes Näheres auszusagen.

Dorpat, im März 1896.

Ueber die Dissociation polyhalogener Metallverbindungen in wässeriger Lösung.

Von

A. A. Jakowkin.

Vor zwei Jahren habe ich die Verteilungsmethode zu der Untersuchung der Dissociation von Kaliumtrijodid in wässeriger Lösung angewendet[1]). Das Quantum des freien (nicht als Trijodid gebundenen) Jods beurteilte ich nach dessen Quantum in Schwefelkohlenstofflösung, indem ich annahm, dass der Verteilungskoëffizient des Jods zwischen Wasser und CS_2 konstant und gleich 410 bleibt, wie es aus den Untersuchungen von Berthelot und Jungfleisch[2]) ersichtlich ist. Meine Versuche bewiesen jedoch, dass dieser Koëffizient sich infolge der Konzentrationsverstärkung des Jods von 585 bis auf 680 (bei 25°) erhöht[3]).

In den folgenden Versuchen mit den Jodmetallen bedeutet h den Verteilungskoëffizienten des Jods, seiner Konzentration im CS_2 (c) entsprechend; A ist die Konzentration des Jods in der Lösung des Halogenmetalls, v das Volum einer Jodmolekel in der Wasserphase in Litern ausgedrückt, x der Dissociationsgrad des Jods gleich $\frac{c}{Ah}$[4]) und k die

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 539.

[2]) Ann. chim. et phys. (4) **26**, 400.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 585.

[4]) Den Dissociationsgrad x kann man auch etwas anders ausdrücken; er ist dem Verhältnis zwischen der aktiven Masse des Halogens oder dessen Konzentration in reinem Wasser α zur gemeinsamen Masse des Halogens A oder $x = \frac{\alpha}{A}$ gleich. Bei der Verteilung des Halogens zwischen Wasser und einem anderen unvermischbaren Lösungsmittel oder der gasförmigen Phase bleibt der Verteilungskoëffizient h konstant, wenn das Molekulargewicht des Halogens in beiden Phasen unveränderlich ist:

$$h = c/\alpha = c'/\alpha' = c''/\alpha''.$$

Angenommen, wir erhöhen die Konzentration des Halogens in der Wasserphase bis auf A. In diesem Falle erhält dessen Konzentration in der anderen Phase den Wert C; folglich ist

$$h = c/\alpha \ldots = C/A.$$

Daraus folgt:

$$x = \frac{c}{C}.$$

Dissociationskonstante nach der Gleichung

$$k = \frac{x(a-1+x)}{v(1-x)}$$

berechnet, wo a das einer Jodmolekel entsprechende Quantum der Moleküle von Kaliumtrijodid ausdrückt; in den Normallösungen ist $a = v$; in $^1/_2$-norm. $a = {^1/_2}\, v$ in $^1/_4$-norm. $a = {^1/_4}\, v$ u. s. w.

Tabelle 1.

Die Dissociation von KJ_3 bei 25° in $^1/_4$-norm. Lösung.

A	c	h	v	x	k
13·55	55·08	590	18·75	0·006891	0·001367
10·99	43·05	587	23·11	6672	1391
7·978	29·25	584	31·84	6277	1382
5·401	19·16	583	47·03	6084	1401
5·095	17·88	583	49·86	6020	1394
3·495	11·97	582	72·67	5886	1399
2·303	7·718	582	110·3	5759	1396
0·8967	2·955	582	283·3	5663	1403

Tabelle 2.

1 Liter enthält $^1/_8$ Mol von Kaliumjodid.

14·40	182·1	670	17·64	0·01887	0·001314
11·21	114·8	623	22·67	1645	1365
9·035	82·48	603	28·11	1514	1383
5·875	46·73	588	43·23	1322	1369
4·052	29·66	584	62·69	1253	1386
2·016	13·70	582	126·0	1168	1384
0·8813	5·749	582	288·2	1121	1380

Tabelle 3.

1 Liter enthält $^1/_{16}$ Mol von Kaliumjodid.

6·980	166·2	659	36·39	0·03614	0·001341
4·707	87·61	604	53·96	3082	1416
3·231	51·99	589	78·61	2732	1408
2·674	40·55	587	94·98	2583	1385
2·249	23·61	585	112·9	2555	1404
1·423	19·75	583	178·1	2381	1390
0·8408	11·14	582	302·1	2277	1378

Auf solche Weise ist der Dissociationsgrad des Halogens gleich dem Verhältnis zwischen der Tension des Halogens als des Dissociationsproduktes in irgend einem Medium zur Tension in demselben Medium, wenn wir aus der Wasserlösung das zweite Dissociationsprodukt, mit welchem das Halogen vereinigt war, entfernen, d. h. wenn wir die Wasserlösung von Kaliumjodid durch reines Wasser ersetzen.

Tabelle 4.

1 Liter enthält $^1/_{32}$ Mol von Kaliumjodid.

A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
3·581	167·3	659	70·93	0·07087	0·001385
3·069	126·4	652	82·76	6518	1391
2·532	92·71	608	100·3	6022	1402
2·198	75·79	600	115·5	5746	1406
1·666	51·91	590	152·4	5280	1396
1·145	32·33	585	221·9	4829	1364
0·7293	19·68	583	349·3	4628	1355
1 Liter enthält $^1/_{160}$ Mol von Kaliumjodid.					
0·7818	125·4	630	324·9	0·2545	1319

Folglich erscheint die Grösse *k* in genügendem Grade konstant. Ihre Verminderung, welche ich in schwachen Lösungen von Kaliumjodid bei Verminderung der Jodkonzentration beobachtet habe[1]), ist hier nicht zu bemerken. Die Ursache derselben lag in den irrtümlichen Angaben von Berthelot und Jungfleisch. Deswegen fällt meine Voraussetzung über die Bildung der Verbindungen von $(KJ)_2J_2$ in schwachen Lösungen von selbst.

Eben dieselben Resultate ergaben sich auch für die Dissociation von HJ_3.

Tabelle 5.

Die Dissociation von HJ_3 bei 25° in 0·1273-norm. Lösung.

11·45	110·0	620	22·18	0·01547	0·001355
5·461	39·19	587	46·51	1223	1315
3·189	21·31	583	79·64	1201	1390
1·641	10·31	581	154·9	1082	1322
0·774	4·76	580	328·0	1059	1329

Tabelle 6.

1 Liter enthält 0·0629 Mol von Jodwasserstoff.

6·053	120·4	627	41·96	0·03172	0·001306
3·474	54·2	590	73·10	2644	1350
1·982	27·49	584	128·4	2368	1340
1·070	13·87	581	237·4	2232	1339
0·5859	7·38	581	443·6	2168	1345

Tabelle 7.

1 Liter enthält 0·03145 Mol von Jodwasserstoff.

3·240	130·1	632	78·39	0·06350	0·001324
1·824	56·24	590	139·6	5227	1359
0·9884	26·53	584	257·0	4597	1337
0·5324	13·55	581	477·1	4381	1350

[1]) Loc. cit.

Die mittlere Konstante von Wasserstofftrijodid ist etwas kleiner als von Kaliumtrijodid.

Die gleichen Resultate ergaben sich auch für die Dissociation von Kaliumtribromid. Da aber das Brom auf Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Bromwasserstoff schwach einwirkt, so haben wir zur Vermeidung irrtümlicher Folgerungen den Schwefelkohlenstoff durch Kohlenstofftetrachlorid ersetzt.

Tabelle 8.

Die Dissociation von Kaliumtribromid bei 25° in $^1/_2$-norm. Lösung.

A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
15·18	55·96	28·4	10·54	0·1298	0·06227
13·72	50·37	28·4	11·67	0·1293	6318
10·32	36·86	28·0	15·51	0·1276	6490
7·606	25·94	27·8	21·04	0·1227	6408
4·417	14·86	27·8	36·23	0·1212	6559
2·587	8·479	27·3	61·84	0·1201	6642

Tabelle 9.

1 Liter enthält $^1/_4$ Mol von Kaliumbromid.

A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
10·07	67·14	28·8	15·89	0·2316	0·06077
9·008	59·25	28·5	17·76	0·2308	6201
6·368	39·82	28·3	25·13	0·2210	6211
5·533	34·12	28·0	28·92	0·2202	6300
2·915	17·35	27·8	54·90	0·2143	6423
1·574	9·258	27·6	101·7	0·2131	6559

Tabelle 10.

1 Liter enthält $^1/_8$ Mol von Kaliumbromid.

A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
9·051	106·35	29·4	17·68	0·3996	0·06027
6·596	72·76	28·8	24·26	0·3831	6282
4·741	49·89	28·5	33·75	0·3692	6222
3·883	39·98	28·3	41·21	0·3638	6266
2·775	27·71	27·9	56·65	0·3580	6348
1·620	15·68	27·5	98·75	0·3512	6410
0·6938	6·596	27·5	230·6	0·3457	6454

Tabelle 11.

1 Liter enthält $^1/_{16}$ Mol von Kaliumbromid.

A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
5·438	89·36	29·2	29·42	0·5627	0·06130
3·758	58·77	28·7	42·57	0·5448	6202
2·937	44·78	28·3	54·48	0·5387	6311
2·128	31·82	28·1	75·19	0·5322	6403
1·179	17·16	27·6	135·7	0·5272	6581
0·6347	9·022	27·3	252·1	0·5207	6585

Nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation verhält sich die Gruppe J_3 in der Verbindung von Kaliumtrijodid als ein selbständiges einwertiges Ion, was auf die gleiche Dissociation aller Metalltrihaloïde in schwachen Lösungen deutet. Diese Folgerung der Theorie wurde durch meine Untersuchungen aufs trefflichste bestätigt.

Tabelle 12.

Die Dissociation der $^1/_{16}$-norm. Lösungen von LiJ_3, NaJ_3, KJ_3 und $Ba/_2J_3$ bei 25°.

	A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
Li	6·128	133·6	632	41·45	0·03449	0·001400
Na	6·138	132·9	632	41·38	3427	1390
K	6·326	140·8	640	40·15	3477	1387
Ba	6·118	133·3	632	41·52	3448	1401

Tabelle 13.

	A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
Li	4·640	85·09	604	54·76	0·03036	1403
Na	4·670	85·72	604	54·39	3039	1400
K	4·680	85·72	604	54·27	3033	1396
Ba	4·680	85·85	604	54·27	3037	1398

Tabelle 14.

	A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
Li	3·292	53·99	590	77·16	0·02780	1427
Na	3·292	54·15	590	77·16	2788	1433
K	3·231	51·99	589	78·61	2555	1404
Ba	3·341	53·56	590	76·01	2717	1392

Tabelle 15.

	A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
Li	2·325	34·69	586	109·2	0·02546	1399
Na	2·345	34·57	586	108·3	2516	1381
K	2·316	34·82	586	109·7	2566	1412
Ba	2·301	34·95	586	110·4	2592	1429

Ungeachtet der grossen Differenz der Atomgewichte dieser Metalle bleibt die Dissociationskonstante unverändert. Die Konstante für Wasserstofftrijodid weicht jedoch von derjenigen der Metalltrijodide bedeutend ab. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, bereiteten wir die Lösung von Jodwasserstoff durch Mischung der berechneten Mengen von BaJ_2 und SO_4H_2.

Tabelle 16.

Die Dissociation der $^1/_{16}$-norm. Lösungen von HJ_3K, J_3 und $Ba/_2J_3$.

	A	*C*	*h*	*v*	*a*	*x*	*k*
HJ_3	5·890	114·9	623	43·12	2·695	0·03129	0·001294
KJ_3	5·723	115·6	623	44·38	2·774	3242	1364
$Ba/_2J_3$	5·743	115·9	623	44·23	2·764	3238	1359

Da diese Versuche unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden, so konnte die Abweichung von Jodwasserstoff keineswegs durch irgend einen Fehler erklärt werden. Die experimentellen Daten zeigen, dass die Verbindung HJ_3 viel schwächer als das Ion J_3 dissociiert. Es ist zu erwarten, dass in noch schwächeren Lösungen die Dissociationsdifferenz zwischen HJ_3 und den Trijodidmetallen vollständig verschwinden wird.

Doch wird die Absorption der Stoffe nur bei schwachen Lösungen der Salze ebenso stark wie von Wasser; je grösser die Konzentration ist, desto mehr verhindert des Salzes Gegenwart die Absorption, denn ohne Zweifel hält das Salz ein immer grösseres Quantum von Wasser chemisch gebunden, so dass zum Absorbieren immer kleinere Mengen nachbleiben. Bekanntlich wird der Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Salzes und dem Quantum des absorbierten Stoffes durch folgende von Setschenoff angezeigte Formel annähernd ausgedrückt:

$$y = \alpha e^{-\frac{k}{x}},$$

wo y der Absorptionskoëffizient für die Salzlösung ist, α der des reinen Lösungsmittels, x das Volum der normalen Salzkonzentration und k eine Konstante, welche nur dem gegebenen Salze charakteristisch ist und vielleicht von dem absorbierten Stoffe unabhängig ist[1]).

Folgende von meinen Experimenten bestätigen, dass bei der Verteilung der Halogene zwischen nicht allzu starken Salzlösungen und Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid die von Setschenoff ausgesprochene Gesetzmässigkeit beobachtet wird.

Tabelle 17.

Die Verteilung von J_2 zwischen CS_2 und Natriumsulfatlösungen bei 25°.

	A	C	h	$y' = h\frac{A}{C}$ gef.	ber.
$^1/_1$-norm.	0·1518	142·4	642·4	0·6848	—
$^1/_2$-	0·1809	141·7	641·7	0·8187	0·8275
$^1/_4$-	0·2022	143·6	643·0	0·9054	0·9097
$^1/_8$-	0·2138	142·4	624·4	0·9645	0·9539

Tabelle 18.

Die Verteilung von J_2 zwischen CS_2 und Natriumsulfatlösungen bei 25°.

$^1/_1$-norm.	0·0642	55·94	591	0·6783	—
$^1/_2$-	0·0787	56·20	591	0·826	0·824

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 117. Statt dieser Formel kann man folgende anwenden: $y' = e^{-\frac{k}{x}}$, wo $y' = y/\alpha$ und vielleicht weder von dem Lösungsmittel, noch von dem verteilten Stoffe, sondern nur von der Konzentration des Salzes abhängig ist.

	A	C	h	$y' = h\frac{A}{C}$ gef.	ber.
1/4-	0·0878	56·96	591	0·911	0·908
1/8-	0·0928	57·47	592	0·956	0·953

Tabelle 19.

Die Verteilung von Jod zwischen CS_2 und Natriumnitratlösungen bei 25°.

1/1-norm.	0·1923	142·4	642	0·867	—
1/2-	0·2090	143·7	643	0·935	0·930
1/4-	0·2164	143·5	643	0·970	0·965

Tabelle 20.

Die Verteilung von Brom zwischen CCl_4 und Natriumnitratlösungen bei 25°.

1/1-norm.	7·905	316·7	33·32	0·8296	—
1/2-	8·763	319·5	33·38	0·9157	0·9109
1/4-	9·033	315·7	33·30	0·9529	0·9544
1/8-	9·200	316·7	33·32	0·9678	0·9769
1/16-	9·399	319·3	33·38	0·9827	0·9888

Tabelle 21.

Die Verteilung von Brom zwischen CCl_4 und Kaliumsulfatlösungen bei 25°.

1/1-norm.	5·982	255·4	32·05	0·7506	—
1/2-	6·843	253·4	32·02	0·8647	0·8663
1/4-	7·354	252·8	32·00	0·9315	0·9308
1/8-	7·585	250·3	31·98	0·9694	0·9657
1/16-	7·498	242·3	31·80	0·9841	0·9823

Tabelle 22.

Die Verteilung von Brom zwischen CCl_4 und Natriumsulfatlösungen bei 25°.

1/1-norm.	5·934	254·6	32·03	0·7465	—
1/2-	6·838	253·4	32·02	0·8626	0·8640
1/4-	7·402	254·4	32·03	0·9319	0·9295
1/8-	7·609	252·8	32·00	0·9631	0·9641
1/16-	7·713	251·2	31·99	0·9819	0·9819

Tabelle 23.

Die Verteilung zwischen CCl_4 und Natriumsulfatlösungen bei 25°.

1/1-norm.	1·837	72·18	28·90	0·7357	—
1/2-	2·137	71·71	28·88	0·8609	0·8578
1/4-	2·291	71·39	28·88	0·9267	0·9261
1/8-	2·386	70·59	28·86	0·9757	0·9680

Dasselbe finden wir auch für die Löslichkeit des Broms in Salzlösungen. In 1 L. Wasser lösen sich 34·0 g von Brom bei 25°.

Tabelle 24.

Die Löslichkeit von Brom in Kaliumsulfatlösungen bei 25°.

	Löslichkeit		y'	
	gef.	ber.	gef.	ber.
$^1/_1$-norm.	25·14	—	0·7399	—
$^1/_2$-	29·44	29·33	0·8664	0·8602
$^1/_4$-	31·46	31·51	0·9259	0·9274
$^1/_8$-	32·70	32·72	0·9624	0·9630
$^1/_{16}$-	33·10	33·34	0·9741	0·9813

Tabelle 25.

Die Löslichkeit von Brom in Natriumsulfatlösungen bei 25°.

$^1/_1$-	25·07	—	0·7378	—
$^1/_2$-	29·20	29·14	0·8593	0·8590
$^1/_4$-	31·33	31·44	0·9220	0·9289
$^1/_8$-	32·94	32·71	0·9605	0·9638
$^1/_{16}$-	33·26	33·34	0·9789	0·9817

Tabelle 26.

Die Löslichkeit von Brom in Natriumnitratlösungen bei 25°.

$^1/_1$-	28·80	—	0·8472	—
$^1/_2$-	31·35	31·30	0·9220	0·9204
$^1/_4$-	32·62	32·68	0·9573	0·9593
$^1/_8$-	33·33	33·30	0·9805	0·9795
$^1/_{16}$-	33·74	33·60	0·9922	0·9895

Folglich ist das Quantum des freien Halogens für die starken Lösungen der Halogenmetalle geringer, als entsprechend im Wasser; nach der Dissociationstheorie muss auch das gemeinsame Quantum des vom Halogenmetall absorbierten Halogens als vermindert erscheinen, was besonders bei den Untersuchungen der Dissociation von KJ_3 und KBr_3 zu Tage tritt, wenn zu den letzteren verschiedene Quantitäten der sogenannten indifferenten Salze, wie z. B. $NaNO_3$, K_2SO_4 und Na_2SO_4 zugegeben sind.

In Tabellen 27 und 28 bedeutet H den Verteilungskoëffizient von Jod zwischen Schwefelkohlenstoff und den Wasserlösungen von Na_2SO_4 und $NaNO_3$, und in 29 und 30 den Verteilungskoëffizient von Brom unter Kohlenstofftetrachlorid und den Wasserlösungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4.

Tabelle 27.

Die Dissociation von KJ_3 bei Anwesenheit von Na_2SO_4 bei 25°.

1 Liter enthält $^1/_{20}$ Mol von Kaliumjodid.

Na_2SO_4	A	c	H	v	x	k
$^1/_2$-norm.	4·254	129·5	766	59·71	0·03974	0·00140
$^1/_4$-	4·706	131·2	697	53·97	0·0400	0·00134
$^1/_8$-	4·806	130·2	664	52·85	0·0408	0·00135

Tabelle 28.

Die Dissociation von KJ_3 bei Anwesenheit von $NaNO_3$ bei 25°.

1 Liter enthält $^1/_{20}$ Mol von Kaliumjodid.

$NaNO_3$	A	c	H	v	x	k
$^1/_1$-norm.	4·336	131·7	732	58·58	0·04154	0·001457
$^1/_2$-	4·595	131·5	681	55·28	0·0420	0·001435
$^1/_4$-	4·796	131·0	657	52·96	0·0416	0·001385
$^1/_8$-	4·881	131·3	645	52·04	0·0417	0·001374
$^1/_\infty$-	4·916	130·0	634	51·67	0·0417	0·001369

Tabelle 29.

Die Dissociation von KBr_3 bei Anwesenheit von K_2SO_4 bei 25°.

1 Liter enthält $^1/_{16}$ Mol von Kaliumbromid.

K_2SO_4						
$^1/_1$-norm.	3·682	77·29	37·1	43·46	0·565	0·06834
$^1/_2$-	4·141	76·33	32·7	38·64	0·5633	0·06614
$^1/_4$-	4·403	75·61	30·76	36·34	0·5584	0·06364
$^1/_8$-	4·518	74·74	29·80	35·41	0·5553	0·06233
$^1/_{16}$-	4·581	74·66	29·33	34·92	0·5556	0·06221
$^1/_\infty$-	4·798	76·65	28·95	33·34	0·5517	0·06034

Tabelle 30.

Die Dissociation von KBr_3 bei Anwesenheit von Na_2SO_4 bei 25°.

1 Liter enthält $^1/_{16}$ Mol von Kaliumbromid.

Na_2SO_4						
$^1/_1$-norm.	3·108	68·44	39·15	51·49	0·5626	0·06949
$^1/_2$-	3·535	66·28	33·54	45·26	0·559	0·06688
$^1/_4$-	3·809	65·88	31·06	42·00	0·5569	0·06529
$^1/_8$-	3·943	64·93	29·70	40·57	0·5543	0·06407
$^1/_{16}$-	4·033	65·08	29·30	39·68	0·5507	0·06271

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wächst die Dissociationskonstante stark bei der Konzentrationserhöhung des Salzes. Alle Versuche sind auf solche Weise berechnet worden, dass die Konzentration des Jods in Schwefelkohlenstoff oder des Broms in Kohlenstofftetrachlorid fast gleich war, deswegen blieb auch der Dissociationsgrad fast streng konstant, obwohl die Konzentration der Halogene in der Wasserphase und die Dissociationskonstante differieren. Daraus folgt, dass die gesamte Grösse der Absorption eines Haloïdes durch die Lösung des Halogenmetalls von derselben Konzentration sich in Salzlösungen verschiedener Konzentration nach dem Gesetze von Setschenoff verändert. In der That, wenn wir durch A_0 die Konzentration des Haloïdes in Lösung von reinem Haloïdmetall, durch A_n dieselbe Konzentration nach Zufügen von n Mol eines anderen Salzes bezeichnen, so haben wir in diesem Falle:

$$x = \frac{c}{A_n H_n} = \frac{c}{A_0 h} = \text{konstant}; \quad \frac{h}{H_n} = y_n' = e^{-\frac{k}{x}}; \quad A_n = A_0 \frac{h}{H_n}$$

oder
$$\frac{A_n}{A_0} = e^{-\frac{k}{x}} = y_n'\ ^{1)}$$

woraus sich folgende Gesetzmässigkeit zwischen den Konstanten k_n und k_0 ergiebt:
$$k_n = k_0 + w(1 - y_n'),$$
wo w das Quantum des freien Haloïds (in g-Molekeln pro Liter ausgedrückt) in Lösung des Haloïdmetalls, ohne Zusatz von indifferentem Salze bedeutet. Auf solche Weise erhalten wir zwei Gleichgewichtsisothermen: 1. für die Lösung des Haloïdmetalls ohne Zusatz von indifferentem Salze, und 2. für die Lösung, zu welcher n Mol Salzes zugefügt sind:
$$x(a_0 - 1 + x) = k_0 v_0 (1 - x) \tag{1}$$
$$x(a_n - 1 + x) = k_n v_n (1 - x). \tag{2}$$

Aber
$$a_0 = a_n y_n' \text{ und } v_0 = v_n y_n'.$$

Daher
$$\frac{k_n}{k_0 y_n'} = \frac{\frac{a^0}{y_n'} - (1 - x)}{a_0 - (1 - x)}.$$

Aus der Gleichung (1) haben wir:
$$a_0 = (1 - x)\left(1 + \frac{k_0 v_0}{x}\right) = (1 - x)\left(1 + \frac{k_0}{w}\right).$$

Also
$$k_n = k_0 + w(1 - y_n').$$

Jetzt können wir die obenerwähnten Betrachtungen zum Studium der Dissociation von $NaClJ_2$ anwenden. Das Chlornatrium ist im stande, in der Wasserlösung Jod unter der Bildung von $NaClJ_2$ zu addieren. Folglich kann nicht die Grösse y_n' für die n-normale Lösung direkt gefunden werden. Zur indirekten Definition derselben kann die im Vergleich zu Kaliumjodid geringe Fähigkeit des Natriumchlorids, Jod zu addieren, benutzt werden. Setzt man zu der $^1/_{20}$-norm. Lösung von Kaliumjodid n Mol von Natriumchlorid, so ist ein bedeutender Verlust an Jod bemerkbar. Das Quantum von Jod M, das von $^1/_{20}$-norm. Lösung KJ bei Gegenwart von n Mol $NaCl$ absorbiert ist, besteht aus zwei Teilen: 1. dem Quantum von Jod A (welches von der $^1/_{20}$-norm. Lö-

[1]) Es ist nicht schwer zu ersehen, dass bei der Konstanz des Dissociationsgrades x die Absorption der aktiven Masse des Halogens mittels indifferenter Salzlösung und dessen totaler Masse, die von einer Lösung des Halogenmetalls bestimmter Konzentration absorbiert ist, einem, ungeachtet welchem Gesetze folgt. In der That ist
$$\frac{a_n}{a_0} = f(n) \text{ und } \frac{A_n}{A_0} = \varphi(n),$$
so
$$\frac{a_n}{A_n} = \frac{a_0}{A_0} \cdot \frac{f(n)}{\varphi(n)}; \text{ woraus } f(n) = \varphi(n).$$

sung von reinem Kaliumjodid absorbiert wird), multipliziert mit y_n', da die Absorption, wie oben erwähnt, bei Anwesenheit von indifferenten Salzen nach dem Gesetz von Setschenoff zu stande kommt; 2. dem Quantum des Jod, welches mit Natriumchlorid chemisch gebunden erscheint. Dies ist gleich der gesamten Grösse der Absorption (N), um die aktive Masse dieser Lösung verkleinert; die letztere Grösse ist der aktiven Masse von Jod in reinem Wasser (a) multipliziert mit y_n' gleich. Folglich ist das Quantum des chemisch mit Natrium gebundenen Jods gleich $N - ay_n'$. Zu der Grösse Ay_n' wird nur das chemisch gebundene, aber nicht das ganze von $NaCl$ absorbierte Jod zugefügt, da die aktive Masse desselben sowohl für Kaliumjodid, als auch für Natriumchlorid die nämliche ist und sich schon in der Grösse Ay_n' befindet. Folglich haben wir: $M = Ay_n' + N - ay_n'$,

woraus $$y_n' = \frac{M-N}{A-a}.$$

Für die normale Lösung von $NaCl$ sind folgende Grössen erhalten. Die Beobachtungen wurden mit CS_2 angestellt.

Tabelle 31.

$^1/_1$-norm. von $NaCl$	$N = 0.5424$	$c = 133.5$
„ „ „	$N = 0.5276$	$c = 127.1$
$^1/_{20}$-norm. von KJ	$A = 4.916$	$c = 130.0$
$^1/_{20}$ von $KJ + {}^1/_1$ von $NaCl$	$M = 4.124$	$c = 131.2$
$^1/_{10}$ von KJ	$A = 9.727$	$c = 131.5$
$^1/_{10}$ von $KJ + {}^1/_1$ von $NaCl$	$M = 8.022$	$c = 131.6$

Aus den zwei ersten Versuchen finden wir $N = 0.5328$ bei $c = 131.2$; die Grösse $a = 0.207$; woraus $y_1' = 0.763$. Aus den zwei letzten Versuchen $y_1' = 0.786$; im Mittel $y_1' = 0.774$.

Für KCl ist diese Grösse (y_1') aus folgenden Versuchen bestimmt:

Tabelle 32.

$^1/_1$-norm. von KCl	$N = 0.4712$	$c = 134.7$
$^1/_{10}$ „ „ KJ	$A = 9.724$	$c = 131.5$
$^1/_{10}$ von $JK + {}^1/_1$ von KCl	$M = 8.172$	$c = 131.6$

Aus dem ersten Versuch berechnet ist $N = 0.460$ bei $c = 131.6$; woraus $y_1' = 0.812$. Setschenoff[1]) fand bei Absorption von Kohlensäure bei 15° für $NaCl$ $y_1' = 0.79$; für KCl $y_1' = 0.83$. Steiner[2]) bei Absorption von Wasserstoff erhielt bei 15° für $NaCl$ 0.78 und für KCl — 0.83. V. Gordon[3]) bei Absorption von Stickoxydul bei 20° erhielt für $NaCl$ — 0.78 und für KCl — 0.81.

---

[1]) Ann. chim. et phys. **25**, 226.

[2]) Wied. Ann. **52**, 275. [3]) Diese Zeitschr. **18**, 1.

Der auf indirekte Weise erhaltene Verteilungskoëffizient kann mit genügender Genauigkeit zur Untersuchung der Dissociation von $NaClJ_2$ angewandt werden. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt; h und k beziehen sich auf Daten ohne Anwendung des Gesetzes von Setschenoff; h' und k' unter Anwendung dieses Gesetzes; der Verteilungskoëffizient ist für die Normallösung als 0·77 gleich berechnet worden.

Tabelle 33.

Die Dissociation von $NaClJ_2$ bei 25°.

norm.	A	c	h	h'	v	x'	k	k'
1/1	0·5424	133·5	632	816	468·3	0·3014	0·61	0·43
„	0·5276	127·1	630	814	481·4	0·2960	0·62	0·42
1/2	0·3939	140·1	638	731	644·8	0·4867	0·68	0·47
„	0.1146	55·67	590	675	145·1	0·4725	0·59	0·45
1/10	0·2606	139·4	638	657	974·6	0·8139	0·52	0·43
„	0·1119	54·91	590	606	227·0	0·8098	0·49	0·43

Die unbedeutenden Schwankungen der Konstante k' können auf die Versehen, welche geradezu unvermeidlich bei den unbedeutenden Konzentrationen des Jods und der starken Dissociation der Verbindung sind, bezogen werden.

Gleiches wird auch bei der Untersuchung der Dissociation von $KClBr_2$ erhalten. Der Verteilungskoëffizient für die normale Lösung ist in diesem Falle gleich 0·83 angenommen, was von Setschenoff und Steiner bei der Absorption von CO_2 und H_2 gefunden war. In folgenden Tabellen sind die Resultate der Verteilung von Brom zwischen Kohlenstofftetrachlorid und den Lösungen von Kaliumchlorid bei 25° zusammengestellt.

Tabelle 34.

Die Dissociation von $KClBr_2$ bei 25°; 1 Liter enthält 1 Mol von KBr.

A	c	h'	v	x	k'
14·78	247·6	38·5	10·83	0·4452	0·76
8·432	129·8	36.1	18·98	0·4261	0·72
4·333	64·41	35·0	36·93	0·4257	0·73
2·032	29·03	33·7	78·73	0·4236	0·73

Tabelle 35.

1 Liter enthält 1/2 Mol von KCl.

10·17	210·0	34·3	15·89	0·6090	0·74
5·906	117·7	32·7	27·09	0·6089	0·70
3·024	55·75	31·2	52·92	0·5925	0·69
1·534	28·08	30·7	104·4	0·5957	0·73

Tabelle 36.

1 Liter enthält 1/4 Mol von KCl.

A	c	h'	v	x	k'
9·414	237·7	33·3	17·00	0·7579	0·74
4·626	108·1	30·9	34·59	0·7560	0·75
2·656	60·02	30·1	60·25	0·7517	0·74
1·260	27·7	29·8	127·0	0·7555	0·76

Bei der Untersuchung der Dissociation von $KBrJ_2$ erhielten wir befriedigende Resultate ohne Anwendung des Gesetzes von Setschenoff, wie folgende Tabelle zeigt. Die Beobachtungen wurden mit Schwefelkohlenstoff angestellt.

Tabelle 37.

Die Dissociation von $KBrJ_2$ bei 25°.

norm.	A	c	h	v	x	k
1/2	1·555	139·4	640	163·4	0·1400	0·080
„	1·179	100·3	614	215·4	0·1386	0·080
„	0·6697	63·65	590	379·3	0·1358	0·079
1/4	0·9318	143·4	643	272·6	0·2394	0·078
„	0·6998	103·0	615	362·9	0·2393	0·078
„	0·3938	55·05	591	645	0·2369	0·077
1/8	0·5870	145·0	645	432·8	0·3822	0·077
„	0·4390	104·0	616	578·6	0·3846	0·077
„	0·4251	99·59	613	597·4	0·3914	0·079
„	0·2483	55·43	591	1023	0·3783	0·076

Doch bleibt die Dissociationskonstante der Polyhalogenmetalle nicht immer unverändert: sie wächst samt der Konzentrationsverminderung des Halogens (und nicht des Halogenmetalls), wie es folgende Experimente zeigen[1]).

Tabelle 38.

Die Dissociation von KJ_3 bei 25°.

1 Liter enthält 1 Mol von KJ.

A	c	h	v	x	k
128·65	126·8	631	1·974	0.001561	0·000773
101·8	91·78	608	2·767	1483	0949
70·72	59·69	592	3·592	1426	1031
53·04	43·39	587	4·789	1394	1105
27·84	22·21	583	9·125	1367	1220
14·30	11·38	582	17·76	1367	1292
8·165	6·433	581	31·11	1356	1315
3·587	2·821	581	70·80	1384	1365

[1]) Die Beobachtungen über KJ_3 und HJ_3 wurden mittels Schwefelkohlenstoff ausgeführt, diejenigen über KBr_3 mittels Kohlenstofftetrachlorid.

Tabelle 39.

1 Liter enthält $^1/_2$ Mol von KJ.

A	c	h	v	x	k
56·09	138·0	638	4·528	0·003857	0·001084
42·09	89·52	607	5·763	3504	1098
33·86	66·35	595	7·502	3294	1213
25·60	47·04	588	9·921	3184	1276
23·17	42·49	587	10·96	3125	1282
18·88	33·56	585	13·45	3038	1328
13·98	23·81	583	18·70	3007	1347
8·623	14·55	582	29·46	2898	1355
4·916	8·802	582	51·66	2866	1382
2·777	4·585	582	91·48	2837	1391
2·711	4·496	582	93·71	2850	1398
1·060	1·745	582	239·7	2829	1407

Tabelle 40.

1 Liter enthält $^1/_4$ Mol von KJ.

27·56	156·9	651	9·218	0·008732	0·001255
22·92	114·2	622	11·08	8012	1296
20·81	98·51	612	12·16	7705	1307
16·71	72·05	598	15·20	7208	1300
13·55	55·08	590	18·75	6891	1367
10·99	43·05	587	23·11	6672	1391

Tabelle 41.

Die Dissociation von HJ_3 bei 25°.

norm.	A	c	h	v	x	k
0·988	164·2	161·6	655	1·547	0·001503	0·000516
0·988	85·76	57·51	592	2·962	1133	0750
1·008	57·13	36·01	585	4·447	1077	0845
1·013	32·19	21·00	583	7·890	1121	0995
1·013	17·78	10·71	582	14·29	1036	0979
0·4833	69·35	187·6	672	3·663	4025	0845
0·5016	43·65	83·22	606	5·82	3147	1044
0·5041	23·46	37·6	586	18.82	2803	1157
0·5041	14·88	22·27	583	17·08	2568	1148
„	7·744	11·07	581	32·80	2461	1171
„	5·350	7·431	„	47·48	2391	1134
0·2468	27·55	143·5	642	9·22	8160	1140
0·2521	14·59	54·59	590	17·50	6324	1241
„	6·623	21·35	582	38·35	5538	1259
„	2·486	7·38	581	102·1	5110	1248
„	1·039	3·057	„	244·0	5063	1263

Tabelle 42.

Die Dissociation von KBr_3 bei 25°.

1 Liter enthält 1 Mol von KBr.

A	c	h	v	x	k
104·46	335·3	33·9	1·532	0·09511	0·04301
71·68	177·3	30·3	2·232	0·08183	0·05246
60·23	140·8	30·0	2·656	0·07792	0·05516
54·89	124·0	30·0	2·915	0·07530	0·05560
41·00	85·10	29·1	3·900	0·07134	0·05847
26·42	51·54	28·4	6·057	0·06869	0·06243
21·48	41·47	28·4	7·448	0·06796	0·06380
19·17	36·16	28·4	8·346	0·06641	0·06317
13·48	25·04	28·0	11·87	0·06618	0·06533
8·135	14·74	27·5	19·67	0·06590	0·06726
4·972	8·868	27·3	32·18	0·06534	0·06770
3·113	4·956	27·3	57·67	0·06544	0·06887
		1 Liter enthält ½ Mol von KBr.			
52·37	311·0	33·2	3·055	0·1789	0·05038
26·93	113·3	29·5	5·941	0·1427	0·05835
15·18	55·96	28·4	10·54	0·1298	0·06227
7·606	25·94	27·8	21·04	0·1227	0·06408
		1 Liter enthält ¼ Mol von KBr.			
31·44	328·8	33·5	5·09	0·3137	0·05238
15·96	122·4	29·7	10·03	0·2579	0·05978
10·07	67·14	28·8	15·89	0·2316	0·06077
5·533	34·12	28·0	28·92	0·2202	0·06300
		1 Liter enthält ⅛ Mol von KBr.			
19·09	291·3	32·9	8·38	0·4636	0·05288
12·12	155·1	30·3	13·20	0·4223	0·05943
9·051	106·35	29·4	17·68	0·3996	0·06027
6·596	72·76	28·8	24·26	0·3831	0·06222
		1 Liter enthält 1/16 Mol von KBr.			
14·08	298·0	33·0	11·36	0·6412	0·05525
10·49	201·3	31·1	15·25	0·6170	0·06024
7·604	133·9	30·0	21·04	0·5871	0·06081
5·438	89·36	29·2	29·42	0·5627	0·06130

Bei der Berechnung der Grösse k ist angenommen, dass für die gegebenen Konzentrationen des Halogens in Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid das in der Lösung vorhandene Quantum des freien Halogens demjenigen im reinen Wasser gleich ist, was wahrscheinlich nur für sehr schwache Lösungen richtig sein kann. Sollte man das Gesetz von Setschenoff in Betracht ziehen, so wird der Unterschied zwischen starken und schwachen Lösungen noch augenscheinlicher. Derselbe ist

schon in den Experimenten mit Kaliumbromid zu bemerken; wenn man die Grössen k bei der unbedeutenden und dabei derselben Konzentration des titrierten Broms vergleicht, so ist k für starke Lösungen von Kaliumbromid grösser, als für schwache, und vermindert sich samt der Verminderung der Konzentrationen von Kaliumbromid annähernd nach den Forderungen des Setschenoffschen Gesetzes. So ist z. B. bei dem Volum des titrierten Broms gleich 60 (ungefähr 3 g von Brom in 1 Liter) für $^1/_1$-norm. Lösung von KBr $k = 0{\cdot}068$; für $^1/_2$-norm. Lösung von KBr $k = 0{\cdot}066$; für $^1/_4$-norm. $k = 0{\cdot}0645$; für $^1/_8$-norm. $k = 0{\cdot}0635$ und für $^1/_{16}$-norm. $k = 0{\cdot}063$. Für Kaliumjodid und Jodwasserstoffsäure ist diese Erscheinung nicht zu bemerken.

Die Veränderungen der Dissociationskonstante sind folgendermassen zu erklären: 1. entweder tritt die Veränderung deswegen ein, weil die Ionen J_3 und Br_3 stärker dissociieren, als die Verbindungen MJ_3 und MBr_3; 2. oder hängt die Veränderung in den starken Lösungen des Halogens von der Bildung von Polyverbindungen ab. Es ist nicht schwer zu ersehen, dass sowohl die Verbindung MJ_3, als auch das Ion J_3 eine gleiche Konstante der thermolytischen Dissociation haben müssen. Die Dissociationskonstante verändert sich nur mit der Veränderung der Halogenkonzentration, wie es folgende Versuche mit verschiedenen Jodmetallen unter verschiedenen Konzentrationen von $^1/_1$-normalen bis auf $^1/_{16}$-norm. zeigen. Dabei bleiben die Konzentrationen des zugegebenen Jods annähernd konstant, ungefähr 6 g pro 1 Liter entsprechend.

Tabelle 43.

Die Dissociation von LiJ_3 bei 25°.

	A	c	h	v	x	k
$^1/_1$-norm.	6·284	5·355	581	40·42	0·001467	0·001433
$^3/_4$-	5·881	6·686	581	43·19	1957	1428
$^1/_2$-	5·862	10·16	581	43·34	2983	1428
$^3/_8$-	5·862	13·69	581·5	43·63	4042	1430
$^1/_4$-	6·030	22·03	583	42·12	6267	1425
$^1/_8$-	6·011	49·34	589	42·27	1394	1438
$^1/_{16}$-	5·951	130·1	632	42·68	3457	1428

Tabelle 44.

Die Dissociation von NaJ_3 bei 25°.

	A	c	h	v	x	k
$^1/_1$-norm.	5·870	5·057	581	43·27	0·001483	0·001450
$^3/_4$-	5·910	6·854	581	42·98	1996	1454
$^1/_2$-	5·949	10·32	581	42·69	2987	1431
$^3/_8$-	7·982	19·46	583	31·82	4182	1445
$^3/_8$-	6·207	14·82	581·5	40·92	4107	1449
$^1/_4$-	4·789	17·21	583	53·04	6162	1435

	A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
$^1/_4$-	6·029	22·01	583	42·13	0·006263	0·001427
$^1/_8$-	6·048	49·50	589	41·99	1390	1431
$^1/_{16}$-	6·048	132·7	632	41·99	3472	1424

Tabelle 45.

Die Dissociation von KJ_3 bei 25°.

	A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
$^1/_1$-norm.	6·035	4·791	581	42·09	0·001366	0·001336
$^3/_4$-	6·015	6·627	581	42·22	1896	1380
$^1/_2$-	6·001	10·11	581	42·33	2900	1386
$^3/_8$-	6·299	14·604	581·5	40·32	3987	1402
$^1/_4$-	6·120	21·98	583	41·50	6161	1401
$^1/_8$-	6·100	49·72	589	41·64	1384	1471
$^1/_{16}$-	5·981	131·9	632	42·47	349	1438

Tabelle 46.

Die Dissociation von $Ba/_2J_3$ bei 25°.

	A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
$^1/_1$-norm.	5·751	4·918	581	44·16	0·001472	0·001441
$^3/_4$-	5·850	6·743	581	43·42	1984	1445
$^1/_2$-	5·874	10·31	581	43·24	3022	1445
$^3/_8$-	6·197	14·80	581·5	40·98	4107	1449
$^1/_4$-	5·989	22·11	583	42·51	6333	1444
$^1/_8$-	6·039	49·63	589	42·06	1395	1437
$^1/_{16}$-	6·048	132·9	632	41·99	3478	1422

Die Versuche zeigen, dass die Konstante k als unveränderlich und unabhängig von der Konzentration des Jodmetalls erscheint. Wäre die thermolytische Dissociation der Verbindung MJ_3 kleiner als die Dissociation des Ion J_3, so würde der Grad der elektrolytischen Dissociation des KJ_3 infolge der Anwesenheit eines bedeutenden Quantums der elektropositiven Ionen als vermindert erscheinen und würde die Verminderung der Dissociationskonstante hervorrufen, was nicht zu bemerken ist. Zweitens erscheint die elektrolytische Dissociation der Alkalisalze verschiedener Säuren (folglich auch der Salze der Säuren HJ und HJ_3) unter gleichen molekularen Konzentrationen annähernd unveränderlich; mit anderen Worten, erscheinen die Lösungen der Salze von gleicher Molekularkonzentration isohydrisch. Wäre die Konstante der thermolytischen Dissociation des Ions J_3 kleiner als die der Verbindung MJ_3, so würde MJ_3 einen Teil Jods verlieren, wonach das frei gewordene Jod in die Verbindung von J_3 eintreten würde. Auf solche Weise würde der Grad der elektrolytischen Dissociation von MJ_3 im Vergleich zu MJ als vergrössert erscheinen, was dem Prinzip der Isohydrie widersprechen könnte. Zu demselben Resultate gelangen wir

im Falle, dass wir annehmen, dass die Dissociationskonstante von J_3 grösser sei, als für die Verbindung von MJ_3 [1]).

Folglich ist die Verminderung der Dissociationskonstanten mit der Vergrösserung der Halogenkonzentration nur durch die Bildung der höheren Polyhalogenverbindungen zu erklären. Zu demselben Resultate gelangen M. Wildermann[2]) und M. Roloff[3]), der erste auf Grund der Löslichkeitserhöhung von Brom in den Lösungen von Kaliumbromid, der zweite auf Grund der Verteilungsuntersuchungen des Broms zwischen CS_2 und den Lösungen von Kaliumbromid verschiedener Konzentrationen. Doch weichen die Resultate meiner Untersuchungen von den Angaben Roloffs, wie folgende Tabelle zeigt, bedeutend ab. B bedeutet das Quantum der Moleküle von Brom pro 1 Liter der Lösung von KBr, A das Quantum der Moleküle von Kaliumbromid, D das Quantum der dissociierten Moleküle von Brom nach den Angaben von Roloff, D' nach den meinigen, k und k' sind die Dissociationskonstanten nach den Angaben von Roloff und mir.

Tabelle 47.

B	A	D	D'	k	k'
0·1111	0·250	0·0261	0·02875	0·0508	0·0585
0·0686	0·125	0·0259	0·02840	0·0500	0·0598
0·0472	0·0625	0·0257	0·02775	0·0488	0·0613
0·1273	0·250	0·0316	0·03419	0·0510	0·0576
0·0795	0·125	0·0315	0·03397	0·0505	0·0590
0·0555	0·0625	0·0313	0·03327	0·0498	0·0606
0·1078	0·125	0·0475	0·04922	0·0510	0·0558
0·0646	„	0·0236	0·02640	0·0501	0·0600
0·0452	„	0·0157	0·01757	0·0508	0·0613
0·0362	„	0·0117	0·01364	0·0480	0·0619

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass k' bedeutend grösser ist als k.

Ausserdem sind meine Versuche bei 25°, die von Roloff bei 32,6° ausgeführt, und die Dissociationskonstante von KBr_3 (sowohl auch von KJ_3) wächst samt der Erhöhung der Temperatur, wie meine folgenden Angaben zeigen.

Tabelle 48.

Die Verteilung von Brom zwischen H_2O und CCl_4.

	A	C	h
Bei 25°	2·054	58·36	28·41
	1·266	35·92	28·37
Bei 36·5°	1·808	53·89	29·80
	0·9680	28·15	29·07

[1]) Siehe auch Diese Zeitschr. **13**, 345.
[2]) Diese Zeitschr. **11**, 407. [3]) Diese Zeitschr. **13**, 327.

Die Dissociation von KBr_3 in $^1/_{16}$-norm. Lösung.

	A	CCl_4	h	v	x	k
Bei 25°	2·937	44·78	28·3	54·48	0·5387	0·06314
Bei 36·5°	2·687	44·06	29·5	59·53	0·5557	0·06884

Es wäre denkbar, dass das von mir für die Untersuchung gewählte Kaliumbromid als unrein erschien; doch weist folgende Analyse auf die vollkommene Reinheit des Präparates hin: genommen 1·5068 g von trockenem Kaliumbromid; erhalten 2·3770 g von $AgBr$; gefordert für reines Kaliumbromid 2·3773 g von $AgBr$.

Ich habe das Quantum des dissociierten Broms für jedes Experiment apart bestimmt, Roloff findet dasselbe mittels Interpolation, indem er die Konzentration von Brom in der Wasserschicht am Anfang und Ende der Versuche bestimmt und unbedingt annehmen muss, dass der Verteilungskoëffizient von Brom ungeachtet der Konzentrationsveränderung konstant bleibt, was nicht richtig ist[1]. Ausserdem bildet Brom mit Schwefelkohlenstoff in Wassergegenwart eine Quantität von Bromwasserstoffsäure. Deswegen benutzte ich bei meiner Arbeit für die Bestimmung der Dissociation von KBr_3 nicht Schwefelkohlenstoff, sondern Kohlenstofftetrachlorid, welcher, wie gesagt[1], vollständig von Brom unzersetzt bleibt. Dies sind die Angriffspunkte, welche die Differenz zwischen den Angaben von Roloff und den meinigen erklären können.

Diese Differenz ist nicht wegen der Wahl von Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid zu erklären. Die Dissociation von KBr_3 oder KJ_3 erscheint schon in der Wasserlösung vor der Wirkung von Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid, welche das freie Jod oder Brom auflösen, ohne auf KBr_3 oder KJ_3 von Einfluss zu sein. Diesen Satz habe ich durch Experimente zu beweisen versucht. Die folgenden Tabellen zeigen die Verteilung von Brom bei 25° zwischen $^1/_8$-norm. Lösungen von KBr und folgenden Lösungsmitteln: CS_2, $CHBr_3$ und CCl_4, und die Verteilung von Jod zwischen $^1/_{20}$-norm. Lösung von KJ und denselben Lösungsmitteln.

Tabelle 49.

Die Dissociation von KBr_3 in $^1/_8$-norm. Lösung.

	A	c	h	v	x	k
CS_2	5·576	169·1	81·0	28·69	0·3743	0·06173
$CHBr_3$	4·642	115·0	67·2	34·48	0·3689	0·06236
CCl_4	5·336	56·61	28·4	29·99	0·3736	0·06213

[1] Diese Zeitschr. 18, 588.

Tabelle 50.

Die Dissociation von KJ_3 in $^1/_{20}$-norm. Lösung.

	A	*c*	*h*	*v*	*x*	*k*
CS_2	5·196	146·9	64·7	48·89	0·04369	0·001391
CCl_4	5·027	18·82	85·5	50·23	0·04362	0·001404
„	1·269	3·223	85·5	200·1	0·02970	0·001382
$CHBr_3$	3·801	69·50	47·3	66·82	0·03865	0·001432

Ungeachtet der grossen Differenz zwischen den Konzentrationen von Brom oder Jod in CS_2, CCl_4 und $CHBr_3$ übersteigen die Schwankungen der Dissociationskonstante nicht im geringsten die Genauigkeit der Methode. Diese Experimente bestätigen auf faktischem Wege den Grundsatz, welcher die Erscheinungen der Dissociation oder allgemein des Gleichgewichtes mit den Erscheinungen der Verteilung und Löslichkeit vereint.

In meinen Experimenten ist Verminderung der Grösse *k* bei Erhöhung der Konzentration von Brom zu bemerken, was auf die Bildung von einigen Quantitäten KBr_5 in starken Lösungen deuten lässt. Bei Roloff ist im Gegenteil bei Konzentrationserhöhung eine Vergrösserung der Konstante bemerkbar, woraus zu ersehen ist, dass die höheren Verbindungen *KBr* mit Brom nur bei schwachen Konzentrationen von Brom gebildet werden und bei starken zerfallen. Roloff aber macht eine entgegengesetzte Folgerung: „Daneben — besonders bei höheren Konzentrationen — bilden sich in geringerer Menge vielleicht auch Gruppen wie Br_5, Br_7, Br_4, Br_6 etc.[1])

Nicht ohne Interesse bleibt die Frage, ob alle Metalljodide in stärkeren Lösungen eine gleiche Tendenz zur Bildung von Polyhalogenverbindungen aufweisen. Um diese Frage zu lösen, wurden zur Vergleichung Experimente mit den Normallösungen von *LiJ*, *NaJ*, KJ_3 und $Ba|_2J_3$ veranstaltet. Dabei haben wir die Berechnung auf solche Weise ausgeführt, dass die Konzentration des Jods in allen Fällen sich annähernd als konstant erwies: es wurde zu 25 ccm der Normallösung von *MJ* genommen, $^1/_2$ Molekül Jod pro Liter enthaltend, und zu 20 ccm von Schwefelkohlenstoff mit derselben Konzentration von Jod. Nach der Herstellung des Gleichgewichts wurden zu 5 ccm der einen und der anderen Lösung genommen.

Tabelle 51.

	A	*C*	*h*	*v*	*x*	*k*
Li	124·43	130·9	634	2·041	0·001659	0·000849
Na	123·63	132·8	635	2·054	0·001692	0·000871
K	128·65	126·8	631	1·974	00·01561	0·000773
Ba_2	126·05	129·15	633	2·015	0·001619	0·000813

[1]) L. c. S. 344.

Die grösste Absorptionsfähigkeit besitzt Kaliumjodid, vielleicht deswegen, weil es leichter als alle anderen untersuchten Salze imstande ist, krystallinische Polyhalogenverbindungen zu geben. Es ist zu erwarten, dass die Verbindungen von Rubidium und Cäsium eine noch stärkere Absorptionsfähigkeit bei höheren Konzentrationen besitzen.

Auf solche Weise erscheint die Bildung der höheren Polyhalogenverbindungen in starken Lösungen und ihr Vorhandensein in Gegenwart von Trihalogenderivaten ausser Zweifel. Wenn in einer starken Lösung die Verbindung KJ_5 vorhanden ist, so muss sie, nach dem Gesetz von den aktiven Massen, auch in schwachen Lösungen, obwohl in unbedeutendem Quantum, vorhanden sein, wenn die Produkte seiner Dissociation — KJ_3 und J_2 — zu bemerken sind. Deswegen muss KJ_5 auch in dem Falle da sein, wenn das Quantum von Jod sogar zur Bildung von KJ_3 nicht genügt, was aus allen meinen Experimenten mit Kaliumjodid zu ersehen ist. Deswegen ist es unmöglich zu behaupten, dass die labile Verbindung KJ_5 nach dem Zusatz von KJ zur Lösung gänzlich in KJ_3 übergehen soll: gegen diese Behauptung sprechen sowohl die Dissociationstheorie, als auch experimentelle Daten.

Moskau, März 1896.

Untersuchungen über Chromsulfat-Verbindungen.

Von

Willis Rodney Whitney.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Zweck der Untersuchungen.

Zweck dieser Arbeit ist eine Fortsetzung zahlreicher bereits vorhandener Untersuchungen über gewisse Eigentümlichkeiten des Elementes Chrom und seiner Salze.

Aus später zu erklärenden Gründen erschien Chromsulfat am besten für solche Untersuchungen geeignet. Eine eigentümliche und häufig studierte Verbindung erhält man, wenn man eine wässrige Lösung von Chromsulfat bei mässiger Verdünnung erhitzt.

Werden nämlich Chromsalzlösungen, die, wie bekannt, im gewöhnlichen Zustand eine violette Farbe besitzen, erwärmt, so verändern sie ihre Farbe, wobei ein sichtbarer Wechsel derselben zuerst bei ungefähr 60—70° bemerkbar wird; bei 100° nehmen sie sehr bald eine klare grüne Färbung an, während die violette und rote Farbe nunmehr gänzlich verschwunden ist.

Dass dieser Farbenwechsel übrigens nicht unmittelbar gerade bei 100° Erhitzung stattfindet, habe ich feststellen können. Lässt man die Lösung ungefähr eine Minute kochen, so verursacht weiteres Sieden keine erkennbare Veränderung. Dieser Farbwechsel ist allen Chromsalzen eigentümlich; die Zeitdauer dieser Veränderung aber und besonders des Rückganges zum Violett beim Abkühlen ist verschieden. In den meisten Salzen nimmt die grüne Flüssigkeit beim Erkalten sehr schnell ihre violette Färbung wieder an.

Dieser Farbwechsel geht beim Sulfat besonders langsam vor sich, und ich hoffte, dass daher derselbe sich derart verzögern lassen würde,

dass man dabei die Zusammensetzung dieser neu gebildeten Verbindung würde feststellen können.

Der Rückgang der grünen Färbung zur violetten dauert nämlich bei den Sulfaten sogar Wochen und hängt von der Konzentration der Lösung ab.

Experimente mit Lösungen von chlorwasserstoffsaurem, salpetersaurem und essigsaurem Chrom zeigten dieselbe Veränderung zur grünen Färbung in ihren Lösungen, jedoch trat hier die violette Farbe beinahe unmittelbar bei der Abkühlung ein. Die Stärke der Lösungen war bei diesen Versuchen ungefähr ein g-Molekulargewicht des Chromsalzes auf drei Liter Flüssigkeit. Dass dieser Farbwechsel von einer Konstitutionsänderung begleitet ist, vermutete man schon lange, aber die Thatsache, dass die grüne Verbindung nicht aus ihrer Lösung herauskrystallisiert oder präzipitiert werden kann, verhinderte jede definitive Schlussfolgerung darüber.

Wenn eine Lösung der grünen Verbindung abgedampft wird, so erhält man nämlich nur einen dunkelgrünen pechähnlichen Sirup von eigentümlich „klebriger“ Beschaffenheit. Diese gummiartige Masse wird bei längerem Stehen körnig, indem sich Krystalle des gewöhnlichen Chromsulfats mit 18 Molekülen Krystallwasser ausscheiden.

Im Anschluss an das Studium der einfachen Sulfate in ihren Modifikationen schien es wichtig, auch Untersuchungen mit verschiedenen Verbindungen des Chromsulfates mit Schwefelsäure anzustellen.

Solche Verbindungen sind nämlich bereits von Recoura[1]) beschrieben und alle nach der gleichen Methode untersucht worden. Die Thatsache, dass alle diese Verbindungen im gelösten Zustande unbeständig sind, hat natürlicherweise die Zahl der im folgenden benutzten Methoden, durch welche man gewöhnlich die Konstitution solcher Substanzen in ihren Lösungen bestimmen kann, sehr eingeschränkt.

Es ist ferner auch meine Absicht, eine Klassifikation dieser eigentümlichen Chromverbindungen kurz zu erwähnen, die sich mir durch Betrachtung der Wernerschen Theorie im Gegensatz zu der von Jörgensen für Ammoniakmetallsalze gegebenen darbot.

2. Geschichtlicher Rückblick.

Die Untersuchungen über die Natur der beschriebenen Farbveränderungen bei Chromsalzen wurden bereits vor einem halben Jahr-

---

[1]) Ann. chim. et de phys. (4) **7**, 494.

hundert begonnen. Indessen ist erst in den letzten Jahren einige Klarheit in die Forschungen gekommen.

Zuerst bemerkte man Farbveränderungen in Chromalaunlösungen, die von Fischer[1]) und Jacquelain[2]) der Zersetzung des Doppelsalzes zugeschrieben wurden. Methoden, um solche Fragen zu erledigen, waren damals nicht so zahlreich wie jetzt, und jahrelang waren die Meinungen der Chemiker geteilt, indem einige der Ansicht huldigten, dass sich die grüne Lösung von der violetten nur durch die Wassermenge unterscheide, welche in dem Molekül des Chromsalzaggregats enthalten ist. Der Umstand, dass, wie später nachgewiesen werden wird, die festen Chromsalze auch ihre violette Farbe verändern und bei einer Temperatur etwas unter 100° grün werden, während sie wenigstens noch fünf oder sechs Moleküle Wasser enthalten, scheint diese Ansicht hervorgerufen zu haben.

Schrötter[3]), welcher als einer der ersten die besonderen Eigentümlichkeiten der Chromsulfate bemerkte, huldigte auch der obigen Ansicht. Später wurde von Löwel[4]) nachgewiesen, dass dieselbe unzureichend war, weil wasseranziehende Substanzen wie Alkohol und Schwefelsäure benutzt werden können, um das violette Salz aus seinen wässerigen Lösungen niederzuschlagen.

Berzelius[5]), Rose[6]), Hertwig[7]) und Fremy[8]) glaubten, dass die Farbveränderung von der Bildung eines basischen Salzes in der Lösung herrühre. Diese Theorie wurde durch die Thatsache unterstützt, dass das gefällte Hydrat aus der grünen Sulfatlösung von demjenigen, welches aus der violetten Lösung niedergeschlagen wurde, verschieden war.

Die Temperatur, bei welcher die Farbveränderung von Violett zu Grün stattfindet, wurde von Sprung[9]) untersucht, welcher aus der inneren Reibung der Lösungen schloss, dass die Veränderung sogar schon bei 40° wahrgenommen werden kann.

Der Erste, welcher feststellte, dass die grüne Lösung freie Säure enthält, war Krüger[10]). Siewert[11]) vertrat ebenfalls diese Theorie und gründete seine Schlussfolgerung auf die Thatsache, dass Alkohol ein

---

[1]) Kastners Archiv **14**, 164. [2]) Compt. rend. **24**, 439.
[3]) Pogg. Ann. **53**, 513.
[4]) Journ. der Pharm. (3) **7**, 321. [5]) Pogg. Ann. **61**, 1.
[6]) Pogg. Ann. **45**, 183. [7]) Pogg. Ann. **56**, 95.
[8]) Compt. rend. **47**, 883. [9]) N. Arch. ph. nat. **53**, 112.
[10]) Pogg. Ann. **61**, 218.
[11]) Ann. der Chemie u. Pharm. **125**, 86.

basisches Salz aus den grünen Lösungen fällt. Die Möglichkeit, dass der Alkohol selbst eine Spaltung bewirkt, wurde von Siewert allerdings anerkannt, und deshalb beweist, wie Recoura[1]) bemerkt, jene Untersuchung nicht das Vorhandensein von freier Säure.

Es wird gewöhnlich angenommen, dass es qualitativ wenigstens van Cleeff[2]) gelang, diese Frage zu entscheiden. Indem er nämlich eine grüne Lösung des Sulfats der Dialyse unterwarf, fand er, dass mehr Schwefelsäure das Diaphragma passiert hatte, als beim Durchgang des unzersetzten Salzes zu erwarten war. Aus seiner Untersuchung schloss van Cleeff selbst, dass die grüne Lösung ein saures Salz neben einem basischen enthält, während Recoura annimmt, dass sich in der grünen Lösung freie Schwefelsäure findet.

Schliesslich hat der letztgenannte Autor[3]), dem wir einen grossen Teil unserer gegenwärtigen Kenntnisse über Chromsalze verdanken, sorgfältige Studien über die Modifikationen derselben gemacht. Um die Gegenwart freier Schwefelsäure nachzuweisen und die Quantität derselben zu messen, welche er in den erhitzten, grün gewordenen oder „modifizierten"[4]) Lösungen vermutete, wandte er in sinnreicher Weise thermochemische Mittel an. Er mass nämlich die Wärme, welche erzeugt wird, wenn man verschiedene Mengen von Natronlauge mit bestimmten Quantitäten der grünen Lösung mischt. Ist die so erzeugte Wärmemenge genau der gleich, die von derselben Menge Natronlauge mit ihrer äquivalenten Schwefelsäuremenge entwickelt wird, so enthält die grüne Lösung auch diese Quantität Schwefelsäure im freien Zustand. Auf diese Weise fand er, dass innerhalb der Grenzen einer mässigen Konzentration die grüne Lösung ein Molekül freier Schwefelsäure für je zwei Moleküle des früheren Chromsulfats enthält. Ich bin im stande auch mit anderen Methoden nachzuweisen, dass seine Schlussfolgerungen richtig sind, obschon hier Zweifel wegen der komplizierten Verhältnisse in den Chromlösungen möglich wären.

Wir wissen nämlich, dass die Association oder Dissociation von Verbindungen im allgemeinen von Wärmeentwickelung oder Wärmeabsorption begleitet ist, und es schien nicht unmöglich, dass irgend eine

---

[1]) Ann. chim. et de phys. (4) **7**, 497.

[2]) Journ. für Chemie und Pharmac. **23**, 58.

[3]) Ann. de chim. et de phys. (4) **7**, 494.

[4]) Recoura unterscheidet zwei Arten von grünem Chromsulfat. Die eine, die „modifizierte", wird erhalten durch Erhitzen des violetten Chromsulfats in wässriger Lösung, die andere, die „grüne", durch Erhitzen des festen, violetten Chromsulfats.

unerwartete Aktion wenigstens auf die gemessene Wärmemenge von Einfluss sein könnte. Er schloss überdies, dass die notwendige Reaktion ist:

$$2\,Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,Cr_2O_3, 5(SO_3) + H_2SO_4, \quad (1)$$

oder dass die übrigbleibenden Atome, nachdem H_2SO_4 abgespalten ist, einen einzigen Komplex hervorbringen, welchen er später weiter untersuchte. Versuche, das korrespondierende Hydrat $Cr_4(OH)_{10}$ zu erhalten, erwiesen sich als fruchtlos.

Favre und Valson[1]) hatten schon früher gezeigt, dass die grüne, mässig konzentrierte Lösung in der Kälte nur ein Drittel des SO_4 als einfaches Säureradikal oder Ion enthält, da Baryumchlorid unmittelbar nur ein Drittel der ganzen vorhandenen SO_4 niederschlägt. Dieser Umstand beweist natürlich eine besondere Gruppierung der Atome in dem basischen Salze, das neben der freien Schwefelsäure n. Gl. (1) in der Lösung existiert, d. h. dass nur ein Fünftel der in diesem Komplex enthaltenen Schwefelsäure als Säureradikal existieren soll. Dann würde die Formel dieser Substanz $Cr_4O(SO_4)_4SO_4$ sein, in welcher $Cr_4O(SO_4)_4$ als basisches Radikal angesehen werden muss.

Die Reaktion, welche stattfindet, wenn eine Lösung von Chromsulfat erhitzt wird, wird dann:

$$2\,Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = H_2SO_4 + [Cr_4O(SO_4)_4]SO_4. \quad (2)$$

3. „Modifizierte“ Sulfatlösung.

Methode a.

Leitfähigkeitsmethode.

Eine Methode, welche von Prof. Ostwald zur Bestimmung der Gegenwart und der Menge der freien Säure in der grünen Lösung angegeben war, beruht auf den Veränderungen in der elektrolytischen Leitfähigkeit von Lösungen, die durch successives Hinzufügen gewisser Quantitäten eines bestimmten Elektrolyts hervorgebracht werden. Auch in Fällen, wo man durch blossen Augenschein keine Veränderung der Lösung wahrnehmen kann, kommen Leitfähigkeitsveränderungen zu stande, und die Leitfähigkeit der Mischung ist alsdann nicht die Summe der Leitfähigkeiten der Bestandteile.

Die einfachste Form dieser Erscheinung wird im Falle der Neutralisation einer Säure und eines Alkalis beobachtet.

Von den möglichen Kombinationen der vorhandenen Ionen bei der Neutralisation verlangt diejenige der Wasserbildung das Verschwinden des

[1]) Compt. rend. 74, 1023.

grössten Teils der *OH*- und *H*-Ionen aus der Lösung. Da es gerade diese beiden Ionen sind, welche durch ihre grosse Wanderungsgeschwindigkeit den grösseren Teil der elektrischen Leitfähigkeit in der basischen resp. sauren Lösung hervorbringen, so finden wir nach der Neutralisation die Leitfähigkeit der Salzlösung nicht nur sehr viel geringer als die Summe für Base und Säure zusammen, sondern auch geringer als die Leitfähigkeit jeder Komponente für sich. Wenn wir also einer Lösung von Schwefelsäure Natriumhydrat zufügen, so zeigt sich eine Verminderung der Leitfähigkeit. Diese Verminderung dauert fort, wenn nach und nach mehr von dem Alkali hinzugefügt wird, und zwar so lange, bis der Punkt erreicht ist, wo Säure und Alkali in gleichwertigen Mengen vorhanden sind; über diesen Punkt hinaus resultiert aus dem weiteren Hinzufügen von Alkali ein Steigen der Leitfähigkeit.

Dieses ist aus der nebenstehenden Kurve (Fig. 1) ersichtlich, wo die Abscissen die specifischen Leitfähigkeiten der Mischungen bei 25° darstellen, und die Ordinaten die ccm der gebrauchten 0·1-norm. $NaOH$ Lösung, die mit 10 ccm 0·1-norm. H_2SO_4 auf ein Volumen von 100 ccm gebracht wurden.

Tabelle 1.

Nr.	ccm zugesetzte 0·1-norm. $NaOH$	Spezifische Leitfähigkeit (Mhos)
1.	0·00	$3{\cdot}142.10^{-3}$
2.	2·53	2·596
3.	3·37	2·420
4.	5·05	2·076
5.	10·11	1·074
6.	12·64	1·485
7.	16·85	2·318
8.	20	3·025

Die Anwendung dieser einfachen Methode für den vorliegenden Fall der grünen Lösung von modifiziertem Chromsulfat erwies die Thatsache, dass die Schnelligkeit, mit welcher die grüne Lösung bei dieser Konzentration ihre Zusammensetzung verändert, zu Anfang recht gross ist, so dass Messungen der Leitfähigkeit, wie sie mit der einfachen basischen und sauren Mischung ausgeführt wurden, sofort angestellt werden mussten, nachdem die violette Lösung, wenn sie grün geworden war, die für das Experiment nötige Verdünnung erhalten hatte.

Überdies stieg die Leitfähigkeit sehr schnell, besonders in den ersten Minuten, nachdem der grünen Lösung Natriumhydrat hinzugefügt war. Es stellte sich heraus, dass die verdünnten Lösungen, sowohl ohne Zusatz von Natriumhydrat als auch mit demselben, einer

graduellen Veränderung unterworfen waren, so dass die Leitfähigkeit drei oder vier Tage lang wuchs und am Ende dieser Zeit abzunehmen begann.

Eine Lösung von einem Mol. in sechs Litern fing sofort nach dem Erhitzen an zur violetten Färbung zurückzukehren unter Abnahme der Leitfähigkeit.

Die gleichen Untersuchungen wie mit der grünen Lösung wurden an der violetten mit Natriumhydrat angestellt; bei dieser zeigte sich praktisch keine Veränderung der Leitfähigkeit während derselben Zeit, so dass dem Resultat dieser Untersuchungen ein gewisser Wert beigemessen werden kann.

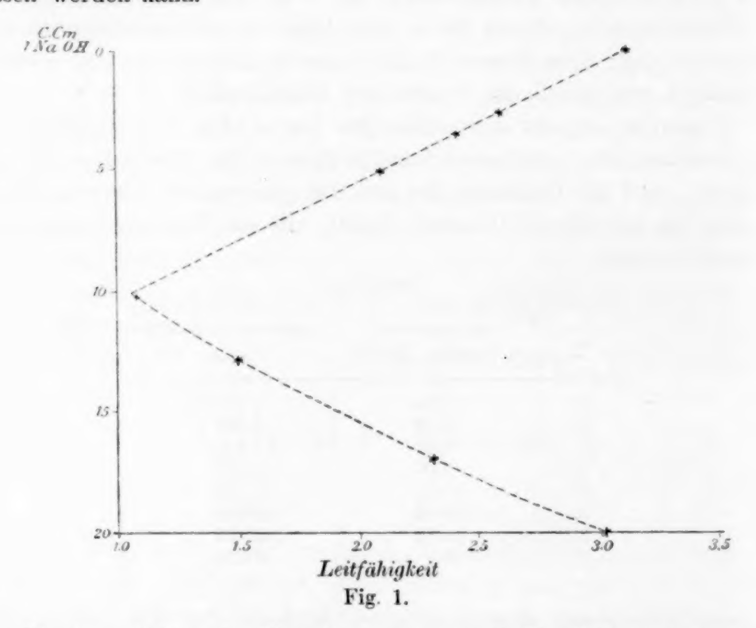


Fig. 1.

Dieser zwei störenden Ursachen wegen war die Herstellung einer so einfachen Kurve wie im Falle der Säure- und der Alkalimischung unmöglich.

Die Resultate verschiedener Serien von Experimenten zeigten indessen, dass Recouras Schlussfolgerung richtig ist, und dass die mässig verdünnte Lösung, unmittelbar nach dem Erhitzen auf 100°, eine Quantität freier Säure enthält, welche einem Sechstel der gelösten Gesamtmenge an SO_4 entspricht.

Das zur Untersuchung verwandte Chromsulfat war nach einer von Traube[1]) angegebenen Methode aus Chromsäure und Schwefelsäure mit Alkohol bereitet. Das Salz wurde mehrere Tage lang bei ungefähr

[1]) Lieb. Ann. **66**, 188.

20° an der Luft getrocknet und dann, nachdem es gut gemischt war, analysiert. Es fand sich, dass es 14·8 Moleküle Krystallwasser enthielt. Dieses stimmt mit den Angaben von Favre und Valson[1]) überein, wonach das Chromsulfat, welches aus einer wässerigen Lösung durch Alkohol niedergeschlagen wird, mit 15 H_2O krystallisiert, und mit denen von Siewert, wonach es, wenn es dem Sonnenlicht längere Zeit ausgesetzt ist, Wasser bis zu zwölf Molekülen verlieren kann.

Für das in nachfolgender Tabelle verzeichnete Experiment wurde eine Lösung benutzt, die nach der Analyse 0·1670 molekular war. Die Farbe desselben war violett bei reflektiertem Lichte und besonders rot im durchscheinenden Lichte. Eine Quantität davon wurde bis zum Siedepunkt ungefähr eine Minute lang erhitzt, jedoch so, dass die Konzentration der Lösung durch Verdampfung keine Veränderung erlitt; dann die Flüssigkeit schnell auf 25° abgekühlt, derselben ein Kubikctm. entnommen und diesem die abgemessene Menge einer Natriumhydratlösung hinzugefügt und zuletzt das Volumen mit Wasser von 25° auf 30 ccm erhöht. Dann wurde die Leitfähigkeit schnell gemessen. Die von der chemischen Reaktion zwischen der Säure und dem Alkali herrührende Temperaturveränderung musste hier wegen der grossen Veränderlichkeit der Lösung unberücksichtigt bleiben; ohnedies ist sie wegen der Verdünnung der Lösung kaum messbar. Die Ziffern in der zweiten Kolumne der Tabelle zeigen die Zahl der zugesetzten Kubikcentimeter der Einhundertstelnormal-Natronhydratlösung. — In der dritten Kolumne befinden sich die gemessenen Leitfähigkeiten der Lösungen, welche in Milli-Mhos, 1 Milli-Mho = $^1/_{1000}$ Ohm, ausgedrückt sind.

Die Kurve bedarf nur geringer Erklärung. Die Experimente wurden in der angegebenen Ordnung ausgeführt, und wie klar aus der Tabelle zu ersehen ist, und noch mehr aus der korrespondierenden Kurve, erreichte die Leitfähigkeit der Lösung ein Minimum bei dem Punkte, wo ungefähr 17 ccm Natriumhydrat gebraucht waren.

Wenn die Lösung genau ein Sechstel des vorhandenen SO_4 als freie Schwefelsäure enthielt, so sollte dieses Minimum bei 16·7 ccm Alkalizusatz liegen.

Die Übereinstimmung ist hier so vollkommen, wie es nur die Umstände des Experimentes zulassen. Die Form der Kurve war nach Verlauf einiger Zeit, nachdem die beiden Lösungen gemischt waren, im allgemeinen dieselbe; das Minimum aber hielt nicht denselben Platz ein, sondern fiel nach und nach. Der Vergleichung wegen wurde dasselbe Experiment noch einmal gemacht, wobei nur die Erhitzung der

[1]) Compt. rend. 77, 803.

Chromsulfatlösung unterlassen wurde. Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle verzeichnet, und die Kurve wurde mit der anderen zusammen entworfen (Fig. 2).

Die in der Tabelle angegebenen Natronmengen wurden stets zu 1 ccm 1·002-normaler Chromsulfatlösung (entsprechend 100·2 ccm der $^1/_{100}$ $NaOH$) hinzugesetzt und die Mischung immer auf 30 ccm verdünnt.

Ähnliche Experimente wurden ausgeführt, indem man eine Lösung

Tabelle 2.

No.	0·01-n. $NaOH$	Grüne Lösung Spez. Leitfähigkeit in Mhos	Violette Lösung Spez. Leitfähigkeit in Mhos
1.	0	$1·927·10^{-3}$	$1·489.10^{-3}$
2.	5	1·583	1·478
3.	10	1·270	1·572
4.	15	1·105	
5.	17	1·119	
6.	13	1·174	
7.	14	1·110	1·665
8.	16	1·100	1·711
9.	20	1·116	1·788
10.	3 (·1 N.)	1·301	1·865
11.	16	1·079	
12.	18·5	1·097	
13.	11·5	1·184	
14.	16·5	1·086	

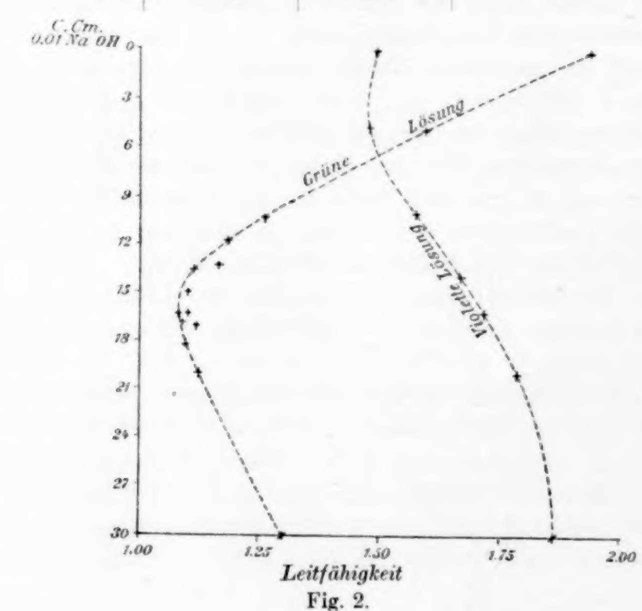


Fig. 2.

von Baryumhydrat statt des Natriumhydrats verwandte. Das Verfahren war hier dasselbe wie mit Natronlauge. Die benutzte Barytlösung war 0·0455 1-normal. Die Tabelle 3 enthält die zugesetzten Volumen dieser Lösung und die spezifische Leitfähigkeit. Hier traten Änderungen in der Leitfähigkeit, nachdem die Mischung vollständig war, sogleich ein und erforderten eine schnelle Messung.

Tabelle 3.

Nr.	ccm BaH_2O_2 norm. 21·97	Leitfähigkeit in Mhos
1.	5	0·4547.10−3
2.	6	0·4254
3.	8	0·3843
4.	8·5	0·3710
5.	7·5	0·3696
6.	7·8	0·3769
7.	9	0·4062
8.	8·2	0·3902
9.	7·4	0·3814
10.	7·5	0·3578
11.	7·4	0·3651
12.	7·3	0·3604
13.	7·2	0·3638
14.	7·0	0·3623
15.	6·8	0·3814
16.	7	0·3652
17.	6·5	0·3945
18.	7·2	0·3814

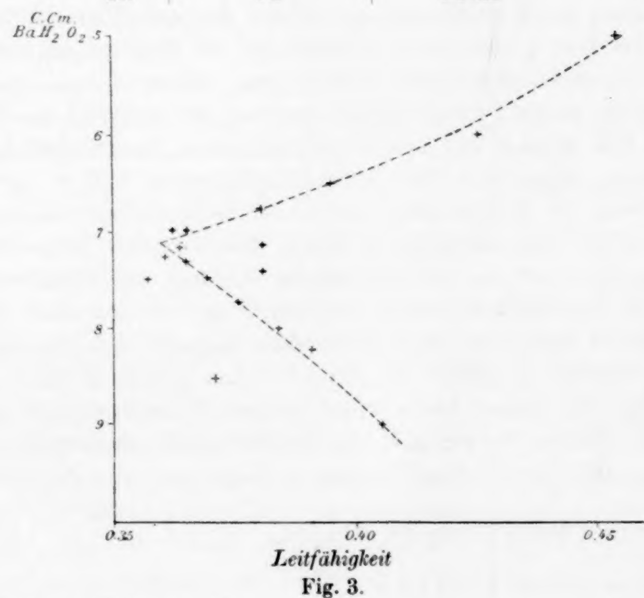


Fig. 3.

Die gemessenen Leitfähigkeiten habe ich ebenfalls in eine Kurve gezeichnet, welche ähnliche Form, wie die der Natronlauge, aufweist, jedoch befand sich hier das Minimum an der Stelle, wo ein Drittel der vorhandenen SO_4 präzipitiert war, wie nach den Versuchen von Favre und Valson zu erwarten war (Fig. 3).

Die angegebenen Baryumhydratmengen werden zu 1 ccm 1·002-normaler Chromsulfatlösung (entsprechend 22·01 ccm BaH_2O_2 0·04551-norm.) und die Mischung immer auf 30 ccm verdünnt.

Diese beiden Experimente bestätigen für die Verbindung in der grünen Lösung die Formel $[Cr_4O(SO_4)]SO_4$, H_2SO_4.

Methode b.

Katalytische Methode.

Eine andere Methode, welche zur Untersuchung dieser grünen Lösung angewandt wurde, basiert auf der katalytischen Aktion der Säuren bei der Esterzersetzung, wie sie von Prof. Ostwald[1]) bereits früher gegeben wurde. Es hatte sich hierbei herausgestellt, dass die katalytische Wirkung von Säuren mit der Konzentration der Wasserstoffionen wechselte. Sie ändert sich aber nur angenähert proportional der Zahl der H-Ionen, weil nach Arrhenius die katalytische Wirkung oder mit andern Worten die Aktivität der Wasserstoffionen bei der Gegenwart anderer Ionen im allgemeinen wächst. Dagegen üben undissociierte Substanzen keinen oder wenig Einfluss auf die Katalyse aus, wie auch Ostwald[2]) und Arrhenius[3]) nachwiesen. Ausser diesem verstärkenden Einfluss an sich, welchen alle Ionen auf die Aktivität des H selbst ausüben und welchen wir bei der Salzsäure und ihren Salzen beobachten können, haben wir einen noch komplizierteren Fall zu betrachten, wenn wir zu der katalytischen Aktion der zweibasischen Säuren in Gegenwart ihrer Salze übergehen. Ausser der einfachen Aktion der eingeführten Salzionen auf die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen haben wir hier auch zu berücksichtigen, dass sich das saure Salz der Säure bilden kann und daher in diesem Zustande des Gleichgewichts ein verhältnismässig grosser Bruchteil halbdissociierter Moleküle gegenwärtig ist. Wir haben hier deshalb weniger Wasserstoffionen als ohne Zusatz des Salzes. So war z. B. die Geschwindigkeitskonstante bei Methylacetat 245 für die Säure allein; in Gegenwart von einem Molekül

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **28**, 449 (1883).
[2]) Loc. cit.
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 237 (1889).

Chromsulfat neben vier Molekülen der Säure aber nur 215, d. h. 30 Einheiten weniger.

Wir haben demnach hier eine zweite Methode, um das Vorhandensein von Wasserstoffionen in unserer grünen Lösung nachzuweisen. Hier wird die Wirkung beeinträchtigt durch die anwesenden anderen Ionen und auch durch die Thatsache, dass sich die untersuchte Verbindung nach und nach verändert. Dass die frisch bereitete violette Lösung allein eine beinahe unmessbare Wirkung von der Grössenordnung des Wassers auf die angewandten Ester ausübt, habe ich besonders festgestellt.

Eine Anzahl Experimente wurden in der bezeichneten Weise ausgeführt. Die allgemeinen Resultate finden sich in den nachfolgenden Serien verzeichnet. Eine Lösung von einem Mol in 11·98 Liter wurde bis zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt. 20 ccm derselben wurden mit 1 ccm Methylacetat in einer Flasche gut gemischt und alsdann 1 ccm der erhaltenen Mischung mit verdünnter Baryumhydratlösung titriert. Die Flasche wurde während der Zersetzung bei einer Temperatur von 25° aufbewahrt und von Zeit zu Zeit der Lösung 1 ccm entnommen und titriert. Als Indikator diente Phenolphtaleïn. Die erzeugte rote Farbe verschwand allmählich, wenn die Säure und das Salz nahezu neutralisiert waren, wobei kein scharf markierter Umschlag eintrat. Die angewandte Methode bestand daher darin, die Lösung beständig zu schütteln, wenn dieselbe nahezu neutralisiert war, und darauf diejenige Menge des Baryumhydrats als die richtige anzunehmen, bei welcher die Lösung eine Minute lang ihre Fleischfarbe beibehielt.

Die folgenden Tabellen enthalten: die Zeit (t) in Minuten; ferner die Zahl (a) der Kubikctm. der Baryumhydratlösung, welche für die frei gewordene Essigsäure verwandt wurden, und schliesslich die Werte der Grösse K, aus der Gleichung $K = \frac{\log . A - \log(A - a)}{t}$ berechnet, wo A die Gesamtmenge der Kubikctm. bezeichnet, welche von der Essigsäure nach vollständiger Katalyse gebraucht wurden.

Die Lösungen enthielten stets in 11·98 lit. in g-Molekülen die Mengen:

in I. $Cr_2(SO_4)_3$ („modifiziert"),
II. $^1/_2 H_2SO_4$,
III. $^1/_2 H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$ (violett),
IV. $^1/_2 H_2SO_4 + {}^1/_6 Cr_2(SO_4)_3$ (violett).

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass die grüne Lösung katalytisch auf das Methylacetat einwirkt, und zwar geschieht dieses mit einer Geschwindigkeit, welche etwas geringer ist als die einer Schwefelsäure, die einem Sechstel der ganzen vorhandenen SO_4 entspricht.

Ferner sehen wir aber auch, in welchem Masse die hinzugefügten Mengen des Chromsulfats die Aktion dieser Quantität Säure reduzieren. Obgleich der Faktor K für die grüne Lösung keine vollkommene Konstante ist, so ist er doch beinahe als solche anzusehen und kommt auch dem für die Lösung freier Säure mit der entsprechenden Menge violetten Salzes nahe.

Tabelle 4.

I. Modifizierte Chromsulfatlösung. ($v = 11·98$)

Zeit in Minuten	ccm BaH_2O_2	K
57	0·30	0·000087
1003	5·27	0·000109
1158	6·54	0·000109
1473	8·00	0·000110
2538	12·50	0·000112
2828	13·52	0·000113
3913	16·58	0·000115
5353	20·35	0·000123
6793	21·81	0·000116
∞	26	

II. $^1/_2 H_2SO_4$ allein. ($v = 11·98$)

Zeit in Minuten	ccm BaH_2O_2	K
82	0·46	0·000151
263	1·50	0·000159
357	1·97	0·000156
431	2·37	0·000157
1456	6·64	0·000155
1713	7·57	0·000158
∞	26	

III. Säure und Salz (violett).
$^1/_2 H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$. ($v = 11·98$)

Zeit in Minuten	ccm BaH_2O_2	K
54	0·35	0·000118
261	1·12	0·000118
353	1·50	0·000118
428	1·95	0·000128

IV. Säure und Salz (violett).
$^1/_2 H_2SO_4 + ^1/_6 Cr_2(SO_4)_3$. ($v = 11.98$)

Zeit in Minuten	ccm BaH_2O_2	K
54	0·30	0·000147
268	1·47	0·000153
429	2·17	0·000144
1394	5·98	0·000142
1519	6·35	0·000140

4. Die Chromschwefelsäuren.

In der Arbeit von Recoura, auf die vorhin hingewiesen wurde, hat der Autor eine Anzahl anderer sehr interessanter Verbindungen

und ihre Bereitungsmethoden beschrieben. Eine Serie solcher Präparate besteht aus Verbindungen von Chromsulfat mit verschiedenen Mengen von Schwefelsäure oder von metallischen Sulfaten. Einige dieser Verbindungen haben die Eigentümlichkeit, dass sie nicht von Baryumchlorid gefällt werden. Diejenigen, welche aus Schwefelsäure und dem Sulfat des Chroms bereitet werden, sind nach Recoura Säuren, welche eine grössere chemische Aktivität besitzen als die Schwefelsäure, welche sie enthalten. Er kam zu diesen Schlussfolgerungen durch Messungen der Wärme, welche die verschiedenen Verbindungen bei der Neutralisation mit Natriumhydrat hervorbrachten. Diese Verbindungen können bereitet werden, indem man Schwefelsäure oder ein Sulfat zu der Lösung von „grünem"[1]) Chromsulfat hinzufügt. Letztere erhält man durch Trocknen des violetten Salzes, bis nur noch etwa sechs oder acht Moleküle Krystallwasser zurückbleiben. Die Säuren werden ebenfalls durch Verdampfung einer Lösung von Chromsulfat mit Schwefelsäure bereitet, wobei der Rückstand bis zu einer Temperatur von 110—120° erhitzt wird.

Die wässrigen Lösungen sind nicht sehr stabil, aber die Verbindung hält sich, wenn sie trocken aufbewahrt wird.

Diese sogenannten Chromschwefelsäuren und ihre Salze in verdünnten, frisch bereiteten Lösungen geben weder mit Baryumchlorid noch mit phosphorsaurem Natron einen Niederschlag, es muss folglich zugegeben werden, dass hier eine komplexe Verbindung existiert, deren Lösung weder die Ionen SO_4 noch Cr enthält. Es ist aber notwendig, zu bemerken, dass die Bildung einer einzigen Verbindung die Erscheinung nicht erklärt.

Recoura giebt für die Säuren folgende Formeln und Werte der Wärmemengen bei der Aktion mit Natronhydrat an:

$$[Cr_2,4SO_4]H_2aq + 2NaOHaq = + 33{\cdot}3 \text{ Kal.}$$
$$[Cr_2,5SO_4]H_4aq + 4NaOHaq = + 2 \times 33{\cdot}0 \text{ Kal.}$$
$$[Cr_2,6SO_4]H_6aq + 6NaOHaq = + 3 \times 32 \quad \text{"}$$
$$SO_4H_2aq + 2NaOHaq = + \quad 30 \quad \text{"}$$

Die grösste Wärmemenge wird von der Verbindung erzeugt, welche ein Molekül Schwefelsäure enthält, und sie verringert sich, sowie die Zahl der Schwefelsäuremoleküle steigt. In jedem Falle ist sie höher als die Neutralisationswärme der Schwefelsäure allein. In dem günstigsten Zustande der Verdünnung verzögerte sich, nachdem Baryumchlorid hinzugefügt war, das Erscheinen des Baryumsulfats nur um ungefähr eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur.

[1]) Vergl. Seite 43, Note 4.

Es wurden auch hier Versuche angestellt, die Menge der H-Ionen durch Katalyse des Methylacetats festzustellen. Infolge der Unbeständigkeit der Chromschwefelsäurelösungen haben dieselben aber keine genauen Resultate ergeben, zeigen aber doch, dass diese Säuren ungefähr ebensoviel H-Ionen besitzen, wie die äquivalente H_2SO_4-Lösung.

a. Elektrische Leitfähigkeit (Chromschwefelsäuren).

Die Thatsache, dass die Stabilität dieser Chromschwefelsäuren bei 0^0 viel grösser als bei gewöhnlicher Temperatur ist, brachte mich auf den Gedanken, Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei 0^0 anzustellen.

Glücklicherweise sind die erlangten Resultate trotz der unvermeidlichen Fehler von einer solchen Beschaffenheit, dass wichtige Schlüsse daraus gezogen werden konnten, da die Leitfähigkeit der Lösungen während des Versuches nur um einige Prozente zunahm.

In der folgenden Tabelle finden sich die äquivalenten Leitfähigkeiten bei 0^0 von $H_2SO_4-H_2SO_4$; $Cr_2(SO_4)_3-2H_2SO_4$; $Cr_2(SO_4)_3$ und von $3H_2SO_4$; $Cr_2(SO_4)_3$ verzeichnet. v bezeichnet, wie gewöhnlich, die Anzahl der Liter, in welchen das Äquivalentgewicht der Verbindungen gelöst war.

Tabelle 5.

v	$^1/_2 H_2SO_4$	$^1/_2 H_2SO_4$; $Cr_2(SO_4)_3$	$^1/_4 2H_2SO_4$; $Cr_2(SO_4)_3$	$^1/_6 3H_2SO_4$; $Cr_2(SO_4)_3$
202	210·7	210·6	210·9	210·7
404	223·7	223·1	222·9	222·3
808	236·0	232·5	231·5	236·0
1616	245·5	241·0	240·6	244·0
3232	249·2	250·9	260·5	250·8

Innerhalb der Versuchsfehler also haben die verschiedenen Verbindungen bei derselben H_2SO_4-Konzentration gleiche Leitfähigkeit.

Aus diesen Resultaten können wir schliessen, dass die Dissociation der vier Säuren nahezu dieselbe und dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der negativen Ionen HSO_4, $H(SO_4)Cr_2(SO_4)_3$, $H_3Cr_2(SO_4)_5$ u. s. w. dieselben sind und ebenso, dass wir im Gegensatz zu Recoura von einer dieser Säuren nicht sagen können, dass sie merklich stärker sei als die andere. Die Neutralisationswärme ist ja bekanntlich nicht, wie Recoura annimmt, ein exaktes Mass für die Aktivität einer Säure. Zur Kontrolle wurden während dieser Messungen die verschiedenen Lösungen mit Baryumchlorid geprüft: nur die reine Schwefelsäure gab einen Niederschlag. Wurden aber die Lösungen erhitzt, so fand sofortige Fällung statt.

b. Kryoskopische Versuche.

Nunmehr wurde auch versucht, die Gefrierpunktserniedrigung zur Bestimmung der relativen Molekelanzahl in den verschiedenen Lösungen zu benutzen, da eine Basis zur Vergleichung vorhanden war.

Bei so konzentrierten Lösungen, wie wir sie anwenden mussten, wurde gefunden, dass die Schnelligkeit der spontanen Zersetzung viel grösser ist, als in verdünnten Lösungen. Die folgende Tabelle enthält die Gefrierpunktserniedrigungen einer wässrigen Lösung der Verbindung $3\,H_2SO_4$; $Cr_2(SO_4)_3$, welche ein Mol in 15·15 Liter enthält; als Säure war die Lösung also 0·396 normal.

Die erste Messung wurde hier angestellt, nachdem nach ungefähr 10 Minuten bei 0° das Wasser der festen Substanz hinzugefügt war; die sieben folgenden Messungen wurden während der nächsten 30 Minuten gemacht, und die beiden letzten nach 130 Minuten.

Tabelle 6.

Zeit in Minuten	Erniedrigung
10	0·823
	0·853
	0·863
	0·864
	0·873
	0·885
30	0·891
130	0·973
130	0·973

Die Erniedrigung, welche durch Schwefelsäure von dieser Konzentration hervorgebracht wurde, d. h. von einer 0·396 normalen Lösung, war gleich 0·792 als Durchschnitt von sechs Messungen. Daher sehen wir, dass die Gefrierpunktserniedrigung für die Verbindung $3\,H_2SO_4$; $Cr(SO_4)_3$ praktisch dieselbe ist, wie diejenige der zum Chromsulfat zugesetzten Schwefelsäure. Dass hier die Gegenwart des Chromsulfats den osmotischen Druck und die elektrische Leitfähigkeit der Schwefelsäure nicht verändert, könnte man nun allerdings auf einen colloïden Zustand des Chromsulfats zurückführen. Dass letzteres aber mit der Schwefelsäure zu einer komplexen Verbindung zusammengetreten ist, dafür spricht der Umstand, dass diese verdünnte Lösung mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag liefert.

Ferner konnten einige dieser Mischungen, welche eine Stunde lang bei 0° gestanden hatten, nur dann mit $BaCl_2$ präzipitiert werden, wenn sie erwärmt wurden, die komplexe Verbindung also zersetzt war,

während die korrespondierenden Konzentrationen der Schwefelsäure stets auch ohne Erwärmen sogleich ein Präzipitat lieferten.

Eine ähnliche Untersuchung der Verbindung $2H_2SO_4; Cr_2(SO_4)_3$ wies eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·778 als Durchschnitt von sechs Messungen auf, die alle so schnell wie möglich und innerhalb des Zeitraumes der ersten 10 oder 15 Minuten gemacht wurden, nachdem das Wasser der Substanz hinzugefügt war. (Die grösste Abweichung vom Durchschnitt war gleich 0·022°.)

Eben dieselbe Menge Schwefelsäure wurde gebraucht, um diese Verbindung, wie in dem ersten Falle, herzustellen, und so sollte die Gefrierpunktserniedrigung, wenn die Zahl der Molekeln dieselbe wäre, wie in der Schwefelsäure, 0·792 statt 0·778 sein. Diese Thatsachen sowohl wie die Messungen der Leitfähigkeiten zeigen, dass die Zahl der Molekeln in den korrespondierenden Lösungen der Schwefelsäuren und der Chromschwefelsäuren nahezu dieselbe ist.

Der Unterschied der erzeugten Wärme, wie sie von Recoura gemessen wurde, rührt, so glaube ich, von einer sekundären Aktion dieser Base auf diese Verbindungen her.

5. Die „grünen Sulfate“.

Eine andere Verbindung dieser Klasse, das Kaliumchromsulfat, kann auch, wie von Recoura gezeigt wurde, dadurch hergestellt werden, dass man krystallisierten Chromalaun einfach erhitzt, bis nur noch vier Moleküle Krystallwasser zurückbleiben.

Diese Kaliumverbindung verhält sich nun wie das einfache durch Erhitzen von violettem festen Salz (vgl. S. 43) erhaltene Chromsulfat. Beide Verbindungen sind grün, lösen sich leicht in Wasser und geben nur dann ein Präzipitat mit Baryumchlorid, wenn die Lösungen konzentriert sind oder erwärmt werden, wie Recoura nachgewiesen hat.

Die katalytische Aktion dieser beiden Verbindungen ist gemessen worden, da es nicht unwahrscheinlich schien, dass auch sie ebenso wie die „modifizierte“ Chromlösung die Natur einer Säure besass. Es wurde nun gefunden, dass die katalytischen Wirkungen beider Verbindungen von beinahe derselben Grösse waren, wie für die „modifizierte“ Chromsulfatlösung von entsprechender Konzentration. Man könnte hiernach leicht schliessen, dass die „modifizierten“ und die „grünen“ Chromlösungen identisch seien. Besondere Versuche zeigen, dass dies in der Lösung nach Verlauf einiger Zeit allerdings eintritt, unmittelbar nach der Auflösung aber ist ein deutlicher Unterschied in dem kolloïdartigen Verhalten des durch trockenes Erhitzen gewonnenen „grünen“ Salzes bemerkbar. Dieses Verhalten wird später (S. 65) besprochen werden.

6. Zuckerinversion.

(Sehr verdünnte Lösungen.)

Eine oft gebrauchte Methode, nämlich die der Zuckerinversion, die Stärke der Säuren oder die Quantität der vorhandenen Wasserstoffionen zu messen, konnte bei Lösungen von solcher Konzentration, wie sie Methylacetat zulässt, nicht in Anwendung kommen. Es erschien mir wichtig genug, diese Methode bei sehr verdünnten Lösungen, bei welchen der Gebrauch des Polariskops zulässig war, zu benutzen, da mir dieselbe qualitativ wenigstens Resultate hinsichtlich der anderen Chromsalze in Lösung liefern konnte.

Wie schon bekannt ist, werden die Lösungen vom Chlorid, Nitrat und Acetat grün, wenn dieselben erhitzt werden, kehren aber beim Abkühlen schnell zur violetten Färbung zurück.

Werden dieselben nun zur Zuckerinversion benutzt und zwar bei einer Temperatur von 100°, so kann der Effekt der Wasserstoffionen gemessen werden selbst da, wo die absolute Menge derselben ausserordentlich gering ist.

Die Anwendung dieser Inversion bei 100° ist von Trevor[1]) beschrieben worden. Die Einzelheiten des Versuches sind in seiner Arbeit angegeben. Die Lösungen wurden dadurch gekühlt, dass man sie nach dem Prozess in ein grosses in Eiswasser stehendes Gefäss goss, statt dieselben nach und nach abkühlen zu lassen und eine Korrektion an der Zeitmessung anzubringen.

Lösungen von Chromsulfat, welche analysiert worden waren, wurden mit bestimmten äquivalenten Mengen des Chlorids, Nitrats und Acetats des Baryums niedergeschlagen. Diese Salze waren, um möglichster Reinheit sicher zu sein, sorgfältig bereitet worden. Nachdem nun das präzipitierte Baryumsulfat entfernt worden war, wurden die Lösungen so verdünnt, dass ein Mol in 113·8 Litern einer jeden Lösung enthalten war. Ein Kubikcentimeter einer solchen Lösung wurde dann zu 25 ccm einer 20prozentigen Zuckerlösung hinzugefügt, wobei beide bereits eine Temperatur von 100° besassen. Diese Art der Messung wurde bei je einer Lösung nur einmal angewandt, so dass jede ausgeführte Messung eine besondere Lösung repräsentiert. Die polariskopischen Beobachtungen fanden stets bei 25° statt.

Die Schnelligkeit der Inversion war bei dieser Temperatur unmessbar klein; bei der doppelten Konzentration wurden ungefähr dieselben numerischen Verhältnisse gefunden.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 321 (1892).

Wegen der tieferen Farbe war eine akkurate Messung konzentrierter Lösungen schwer ausführbar. In folgender Tabelle ist der Wert von v gleich dem Volumen in Litern der Inversionsmischung, welche ein Mol des Salzes enthält. K wurde berechnet aus der Formel $K = \frac{\log b - \log (b-x)}{t}$, wo b der Winkel für die totale Inversion und x der zur Zeit t abgelesene Winkel ist.

Tabelle 7.

S	t Zeit (Minuten)	x Inversion	K	Mittel
$Cr_2(SO_4)_3$	45	27·20°	0·0125	
$v = 2958$	65	31·63	0·0124	
	79·5	33·80	0·0126	0·01240
	29	20·77	0·0121	
	∞ ber.	37·48		
$Cr_2(NO_3)_6$	24·7	26·45	0·0215	
$v = 2958$	31	29·43	0·0215	0·02145
	42	32·68	0·0215	
	53	34·70	0·0213	
Cr_2Cl_6	25	25·60	0·0200	
$v = 2958$	58	34·70	0·0195	
	35¼	30·95	0·0215	
	20·8	23·13	0·0200	0·2060
	40	32·08	0·0210	
	19	22·33	0·0209	
	53	34·55	0·0212	
$Cr_2(C_2H_3O_2)_6$	60	2·28	0·00045	
$v = 2958$	73	3·04	0·000504	
	111	4·40	0·000488	
	127·5	5·74	0·000566	
	165	7·30	0·000570	
HCl	21·7	17·17	0·0123	
$v = 1479$	28·7	21·43	0·0128	0·1267
	42·7	26·92	0·0129	
H_2SO_4	27	16·35	0·00922	
$v = 739·5$	41	21·77	0·00919	0·00914
	53·8	25·15	0.00900	

Eine Betrachtung der Resultate ergiebt folgendes:

In diesen ausserordentlich verdünnten Lösungen von Chromsalz giebt es bei der Temperatur von 100° freie Wasserstoffionen, welche im Chlorid und Nitrat der Annahme von Peligot entsprechen: dass sich nämlich das Chlorid z. B. in heissen wässrigen Lösungen in Übereinstimmung mit der Reaktion $CrCl_3 + H_2O = CrOCl + 2HCl$ befindet. Dasselbe ist ebenfalls im Falle des Nitrats nachgewiesen.

Da die Essigsäure nur wenig dissociiert wird, so erhalten wir beim essigsauren Salz für K einen viel geringeren Wert als für die anderen Verbindungen; derselbe ist jedoch infolge der grossen hydrolytischen Spaltung grösser als erwartet werden könnte, wenn die Verbindung sich nicht mehr zersetzte, als das Chlorid oder Nitrat.

Der Wert von K für das Sulfat ist gleich 0·0124. Für eine Quantität Schwefelsäure, die mit einem Drittel des in dieser Lösung vorhandenen SO_4 korrespondiert, wurde der Wert als 0·00914 gefunden, während der Wert bei der äquivalenten Salzsäure = 0.01267 war. Dieses beweist, dass wenigstens ein Drittel des SO_4 der Verbindung im Falle des Sulfats als freie Säure existiert. Der unbekannte Grad der Aktion der anderen in dieser Lösung vorhandenen Ionen verhindert genauere Berechnungen.

7. Das Kolloïd, $Cr_2(SO_4)_3$; $H_2(SO_4)$.

Die Chromschwefelsäuren und ihre Salze sind grün und leicht in Wasser löslich. Eine neue Serie von Verbindungen schien von Recoura durch die Vereinigung von mehr als $3H_2SO_4$ mit einem $Cr_2(SO_4)_3$ entdeckt worden zu sein. Die zu ihrer Herstellung angewandte Methode ist dieselbe, wie bei Bereitung der oben beschriebenen Chromschwefelsäuren. Wenn die Mischung von $Cr_2(SO_4)_3$ mit vier oder mehr Molen H_2SO_4 abgedampft und bis auf 110° erhitzt worden ist, so zeigt der so erhaltene, nach Recoura Chromtetra, -penta, -etc.-Schwefelsäure genannte Körper eine deutlich gelbere Farbe als die schon beschriebenen Chromschwefelsäuren. Wird derselbe mit Wasser behandelt, so erhält man nach Recoura eine Lösung, die einem Absinthaufguss ähnlich ist. Diese Lösung hat nicht mehr die grüne Farbe der Chromsulfatlösungen und besitzt auch andere Eigenschaften, welche beweisen, dass sie eine Verbindung enthält, welche vollständig verschieden von den oben beschriebenen Chromschwefelsäuren ist. Recoura fand, dass eine solche Lösung nach ungefähr acht Tagen gelatiniert. Wird dieselbe mit Baryumhydrat titriert, so ist ein deutlicher Unterschied in der Bildung des Präzipitats bemerkbar. Bei den starken grünen Lösungen der Verbindungen, welche ein, zwei oder drei Molen von H_2SO_4 enthielten, war das Präzipitat von einer solchen Beschaffenheit, wie man dasselbe von einer Mischung von $BaSO_4$ und CrO_3H_3 erwarten konnte; aber in dem Falle, wo mehr als $3HSO_4$ angewandt waren, sammelte sich das Präzipitat unmittelbar in koagulierter Form, war weiss und konnte nicht mit dem obigen gemischten Präzipitat verwechselt werden. Fernerhin sind auch die Baryumhydratmengen, welche bei der ersten

Titration der verschiedenen Verbindungen vor Beginn der Katalyse gebraucht wurden, interessant.

Bei den Chromschwefelsäuren war das nötige BaH_2O_2 gleich dem, welches von der vorhandenen H_2SO_4 und dem $Cr_2(SO_4)_3$ verlangt wurde, wenn man die einzelnen Lösungen für sich titrierte; während in jenen Fällen, wo mehr als $3H_2SO_4$ vorhanden war, sich die Menge des verlangten BaH_2O_2 als Äquivalent der H_2SO_4 allein zeigte. Die festen Körper waren auch in der Farbe verschieden. Mit drei oder weniger H_2SO_4 pro ein $Cr_2(SO_4)_3$ sind sie grün und mit vier oder mehr immer bräunlich gelb. Dieser Wechsel von Grün zu Braun geht in der festen Masse bei ungefähr 115—120° sehr langsam vor sich. Die Zeit eines Tages oder sogar mehrerer war für den vollständigen Wechsel nötig.

Die Methylacetatkatalyse mit diesen Verbindungen zeigte die Anwesenheit von Wasserstoffionen, deren Menge der entsprechenden Konzentration der in ihnen enthaltenen Schwefelsäure nahezu entsprach, aber etwas geringer war.

Diese Mischungen xH_2SO_4; $Cr_2(SO_4)_3$, worin $x \geq 4$ ist, geben bei Zusatz irgend eines stark dissociierten Salzes nach Recoura stets denselben Niederschlag, unabhängig vom Überschuss der Schwefelsäure. Wenn man z. B. $CuCl_2$ zu der Mischung zusetzt, so wird unabhängig von dem Überschuss an H_2SO_4 stets die Verbindung $CuSO_4$; $Cr_2(SO_4)_3$ niedergeschlagen. Überdies bekam Recoura die Verbindung $Cr_2(SO_4)_3$; H_2SO_4, wenn die Mischung $Cr_2(SO_4)_3$; xH_2SO_4 erhitzt wurde, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht. Wir können daher das Vorhandensein einer Verbindung $Cr_2(SO_4)_3$; H_2SO_4 in der Lösung neben einem Überschuss von Schwefelsäure annehmen. Es wäre das also ein Isomeres zur früher besprochenen (S. 53) Chrommonoschwefelsäure.

Den Resultaten von Recoura widersprechend, wurde gefunden, dass auch die grüne Verbindung $3H_2SO_4$; Cr_2SO_4 durch Anwendung von Wärme in die gelblich-braune Substanz verwandelt werden konnte, welche alsdann statt der grünen Lösungen solche von einer absinthartigen oder opalisierenden Färbung lieferte. Diese gelatinierten ebenfalls nach einigen Tagen und stimmten genau mit denen überein, welche von Recoura unter dem Namen Chromtetraschwefelsäure beschrieben wurden.

Die Temperatur des Bades betrug ungefähr 122° und die Veränderung trat innerhalb einiger Tage ein. Dieses veranlasste mich, die Chromschwefelsäure H_2SO_4; $Cr_2(SO_4)_3$ und $2H_2SO_4$; $Cr_2(SO_4)_3$ auf ähnliche Weise umzuwandeln. Der Versuch war von Erfolg, obgleich die Verbindung H_2SO_4; $Cr_2(SO_4)_3$ sich nicht als völlig verändert er-

wies und eine grünliche Lösung ergab; dieselbe präzipitierte aber schon beim Kochen und wurde durch Lösungen von Salzen niedergeschlagen; sie war opalisierend und gelblich-braun in festem Zustande.

Verschiedene Lösungen dieser Verbindung wurden der Leitfähigkeitsmessung unterworfen und ihre Zusammensetzung bald festgestellt. Sie enthielten, wie oben vorausgesetzt wurde, eine Verbindung, welche mit der Formel $Cr_2(SO_4)_3$; H_2SO_4 übereinstimmt, jedoch zeigt dieselbe keine messbare Leitfähigkeit. Versuche, die Verbindung allein in einer Lösung herzustellen, wie vielleicht durch Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure, wurden aufgegeben, weil immer eine Masse resultierte, welche nur schwach im Wasser löslich war. Es wurde daher aus dem Gemische $Cr_2(SO_4)_3$; H_2SO_4 durch Erhitzen der grösste Teil der überschüssigen Säure möglichst entfernt und alsdann in Wasser gelöst, so dass in g-Molen die Menge $Cr_2(SO_4)_3$; H_2SO_4 sich in 7·81 Litern befand. Diese Lösung wies eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·07° auf. Für die Lösung, wenn sie die Verbindung $Cr_2(SO_4)_3$; H_2SO_4 in nicht dissociiertem und nicht kolloïdalem Zustand enthielt, wäre die berechnete Erniedrigung 0·24°. Daher scheint dieses Experiment schon zu beweisen, dass wir es hier entweder mit einem Kolloïd zu thun haben, oder mit einer Substanz von ausserordentlich hohem Molekulargewicht. Die folgenden Resultate bestätigen dies.

Verdünnte Lösungen derselben Substanz wurden nämlich der Leitfähigkeitsmessung unterworfen. War zur Darstellung der absinthfarbenen Lösung ein Gemisch $x H_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3$ angewandt, so zeigte stets die verdünnte Lösung die Leitfähigkeit von $(x-1) H_2SO_4$. Daher muss die übrigbleibende eine Molekel H_2SO_4 mit $Cr_2(SO_4)_3$ zu einer nichtleitenden Verbindung zusammengetreten sein. So hatte z. B. die Verbindung, welche durch ein zweitägiges Erhitzen von $Cr_2(SO_4)_3$; $3 H_2SO_4$ bis auf 122° hergestellt wurde, in diesem Falle die gelbe absinthartige Verbindung, eine Leitfähigkeit für die Konzentration eines Moleküls in 606·3 Ltr. von $2{\cdot}137 \times 10^{-3}$ Mhos., während die Leitfähigkeit für die Schwefelsäure von dem Volumen 404·2 die Zahl $2{\cdot}165 \times 10^{-3}$ ergab.

In der folgenden Tabelle finden sich andere Messungen ähnlicher Art. Die erste Kolumne weist die spezifischen Leitfähigkeiten bei 25° der absinthartigen Komplexverbindung auf, und die zweite die Leitfähigkeiten der Schwefelsäure.

Die grösste Ursache der Abweichungen liegt hier augenscheinlich in dem Verlust an Schwefelsäure, welcher von dem lang andauernden Erhitzen des Rückstandes herrührt. Analysen verschiedener solcher

Lösungen zeigten, dass ein geringer Verlust kaum vermieden werden konnte.

Tabelle 8.

$Cr_2(SO_4)_3 + x\,H_2SO_4$			$(x-1)\,H_2SO_4$
x	v	10^{-3} Mhos	10^{-3} Mhos
4	803·0	2·290	2·395
5·67 +	350·2	7·145	7·171
7·76 +	159·7	20·54	20·59
3	606·3	2·137	2·165

Ferner wurde auch der Gefrierpunkt solcher, aber konzentrierterer Lösungen von $Cr_2(SO_4)_3$; $x\,H_2SO_4$ gemessen und identisch mit dem einer Lösung von $(x-1)H_2SO_4$ gefunden. Also auch mit dieser Methode ist der kolloïdale Zustand der übrigbleibenden Menge $Cr_2(SO_4)_3$; H_2SO_4 nachgewiesen.

Es wurde gefunden, dass beim Stehen die Leitfähigkeit in den Lösungen dieser Kolloïdsubstanz stieg und sich langsam der Leitfähigkeit der ganzen Menge der Schwefelsäure nähert, mit welcher dieselben hergestellt worden waren.

Die Annahme, dass diese Verbindung ein Kolloïd ist, stimmt am besten mit den beobachteten Thatsachen überein.

Das durch Salzzusatz aus den absinthfarbenen Lösungen erhaltene Präzipitat hat nach Recoura die Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3$; $M.SO_4$, wobei M ein zweiwertiges Element oder Radikal ist. Er zeigte, dass alle Salze mit Ausnahme von Quecksilberchlorid solche unlösliche Präzipitate bilden. Ich habe gefunden, dass das Bromid, Jodid und Cyanid des Quecksilbers ebenfalls keinen Niederschlag geben, obschon das Nitrat einen solchen leicht bildet. Wie bekannt ist, sind es auch gerade die erstgenannten vier Hg-Salze, welche sich im Gegensatz zum Nitrat von allen anderen dadurch auszeichnen, dass sie im Wasser elektrolytisch beinahe nicht dissociiert sind. Auch Kadmiumjodid schlägt noch das Kolloïd nieder. Es scheinen also nur ionisierte Beimengungen die Kolloïde aus ihren Lösungen auszufällen.

8. Die Wernersche Theorie.

Eine interessante Methode, diese verschiedenen Chromverbindungen zu gruppieren, dürfte sich auf die Wernersche Theorie komplexer Verbindungen basieren lassen. Es sind dieses die von Werner[1]) ver-

[1]) Diese Zeitschr. 3, 267.

öffentlichten Verbindungen von Kobalt, Nickel, Platin u. s. w. Die folgenden sind rekognosziert worden und von Werner wie folgt benannt. A repräsentiert ein Säureradikal und M ist ein einwertiges basisches Element oder Radikal.

$[Co(NH_3)_6]A_3$ Luteo Kobaltsalz.

$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_5\\(A)\end{matrix}\right]A_2$ Xantho Kobaltsalz.

$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_4\\(A)_2\end{matrix}\right]A$ Croceo Kobaltsalz.

$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_3\\(A)_3\end{matrix}\right]$ Hexamin Kobaltsalz.

$\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_2\\(A)_4\end{matrix}\right]M$ Tetramin Kobaltsalz.

Werner versucht nachzuweisen, dass wir durch Substitution des NH_3-Radikals in diesen Verbindungen durch die korrespondierende Zahl von Wassermolekülen Formeln erhalten, welche die am gewöhnlichsten vorkommenden Typen vieler der in Frage stehenden Salze darstellen, d. h. er wollte hier das Mittel gefunden haben, die Zahl der Wassermoleküle, welche mit einem Salz zu krystallisieren pflegen, vorhersagen zu können. Was die beiden Formen des Chromchlorids betrifft, welche von ihm angenommen sind, wie $CrCl_3 6H_2O$ und $CrCl.5H_2O.Cl_2$, so wissen wir, dass in der ersteren alle Cl-Atome gleicherweise von $AgNO_3$ niedergeschlagen werden, während im Falle der anderen Verbindung nur zwei auf diese Weise präzipitierbar sind. Er wollte die Molekularformeln dieser beiden Körper darstellen, wie folgt:

$$\left[Cr(H_2O)_6\right]Cl_3 \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix}Cr(H_2O)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2.$$

Der Teil des Moleküls, welcher sich innerhalb der viereckigen Klammern befindet, reagiert als Radikal, und das Chlor darin ist von dem der beiden anderen Atome verschieden und kann nicht durch $AgNO_3$ präzipitiert werden.

Werner schreibt obigen Elementen eine Wertigkeit sechs (Koordinationszahl) zu, und darauf ist seine Theorie gegründet. Eine etwas ähnliche und in einiger Hinsicht annehmbarere Theorie ist diejenige von Jörgensen und Blomstrand, welche dieselben Verbindungen durch eine andere Hypothese erklärt, indem hier dem Stickstoff in dem einen Falle oder dem Sauerstoff des Wassers in dem anderen die Wertigkeit von 5 bezw. 4 zugeschrieben wird. In dieser Theorie kann keine Ursache für die anscheinend existierende Grenzzahl der vorhan-

denen Wasser- oder Ammoniak-Moleküle angeführt werden, während die Wernersche Theorie die Maximalzahl derselben in jedem Falle fixieren würde.

Wenn sich auch einige Einwendungen gegen die hier folgende Benutzung der Wernerschen Theorie machen lassen, so mag die letztere wenigstens doch als Methode dienen, die Chromverbindungen gut zu gruppieren. Die zu erwartenden Formeln für Verbindungen von Chromsulfat, wenn das NH_3 der korrespondierenden Chromverbindungen durch H_2O ersetzt wird, dürften nach der Wernerschen Theorie wie folgt dargestellt werden:

Nr. 1. $[Cr_2\ 12H_2O](SO_4)_3$,
2. $[Cr_2\ 10H_2O,\ SO_4](SO_4)_2$,
3. $[Cr_2\ \ 8H_2O,\ 2SO_4](SO_4)$,
4. $[Cr_2\ \ 6H_2O,\ 3SO_4]$

und weiter durch Ersatz von Wassermolekeln durch die SO_4-Radikale eines zugesetzten Sulfats erhalten wir:

Nr. 5. $[Cr_2\ 4H_2O,\ 4SO_4]\ M_2$,
6. $[Cr_2\ 2H_2O,\ 5SO_4]\ M_4$,
7. $[Cr_2\ 6SO_4]\ M_6$,

wo M ein positives einwertiges Radikal oder Element ist.

Es mag die Bemerkung von Interesse sein, dass unter den Verbindungen, mit denen bereits experimentiert ist und die von Recoura entdeckt wurden, sich einige finden, welche mit den obigen übereinstimmen und gut bekannt sind.

Wenn wir hier also die Wernersche Theorie anwenden wollen, so können wir eine Substanz erwarten, deren Zusammensetzung mit der Formel $[Cr_2(12H_2O)](SO_4)_3$ übereinstimmt, wobei die ganze SO_4 ionisierbar in der Verbindung existiert.

Siewert fand $12H_2O$ als den geringsten Wassergehalt von Chromsulfat, welchen er erhielt, wenn er das Salz im Sonnenlichte trocknen liess, obgleich dasselbe allerdings mit $18H_2O$ aus Wasser krystallisiert und mit $15H_2O$, wenn es mit Alkohol niedergeschlagen wird. In meinen Experimenten habe ich gefunden, dass die Veränderung von Violett zu Grün stattfindet, wenn die Substanz im ganzen genommen eine Quantität Wasser enthält, welche nahezu mit $12H_2O$ übereinstimmt, und in dem grünen Salz hat ein Teil der SO_4 seine charakteristischen Reaktionen verloren.

Dass die Verbindungen, welche den Formeln 2. und 3. entsprechen, in reinem Zustande isolierbar sind, ist zweifelhaft, obschon Lösungen,

welche alle die notwendigen Variationen in der ionisierbaren Menge des SO_4 aufweisen, hergestellt werden konnten. Die Theorie verlangt das vollständige Verschwinden der SO_4-Ionen als solcher, wenn in der Verbindung noch $6H_2O$ zurückbleiben (Formel 4). Die Verbindung, welche die verlangten Eigenschaften besitzt, enthält nach Recoura acht Mol. Wasser. Doch ist nach meiner Arbeit kein Grund vorhanden, diese Zahl statt 5, 6 oder 7 zu wählen. Wenn sich die Menge des vorhandenen Wassers auf fünf oder sechs Moleküle beläuft, so löste sich die Verbindung langsamer im Wasser, als wenn mehr Wasser damit verbunden war. Wie aus der Formel Nr. 4 ersichtlich ist, sollte diese Verbindung keine Ionen in Lösung haben, wie es Werner als wahrscheinlich schon geäussert hat, und es war natürlich mein Wunsch, die Existenz oder Nichtexistenz solch einer eigentümlichen Verbindung zu untersuchen. Ich hatte bemerkt, dass Lösungen dieser grünen Verbindung sogar bei 25° beim Stehen zuerst beträchtlich ihre Leitfähigkeit vergrösserten. In keinem Fall konnte ich eine Lösung dieser Substanz erhalten, welche gar keine elektrische Leitfähigkeit zeigte; wohl aber konnte ich derart beträchtliche Unterschiede zwischen der Leitfähigkeit unmittelbar nach der Lösung und nach dem Verlauf einiger Zeit bemerken, dass mir die Existenz einer solchen Verbindung von sehr geringer Leitfähigkeit zweifellos ist. Der Versuch war wie folgt: Eine Menge von Chromsulfat wurde bei etwa 100° getrocknet, bis es grün geworden war, und dann reinem Wasser von 0° zugesetzt. Dieses wurde damit geschüttelt und abgegossen, frisches Wasser bei 0° hinzugefügt und wieder abgegossen. Da die grüne Verbindung oft mehr als eine halbe Stunde gebrauchte, ehe Zeichen der Auflösung bei dieser Temperatur bemerkbar waren, so entfernte ein solcher Prozess nicht viel von dem zu untersuchenden Körper, diente aber dazu andere Verbindungen, wie z. B. unverändertes Salz fortzuschaffen. Die thatsächliche Lösung des grünen Pulvers fand gewöhnlich ziemlich plötzlich statt, nachdem sich dasselbe einige Zeit im Wasser befunden hatte. Sobald die Lösung vollständig war, wurde die Leitfähigkeit gemessen und dieses in Zwischenräumen wiederholt. Dann wurde die Lösung erwärmt, was dieselbe Änderung schnell hervorbrachte, wie sie von selbst bei 0° langsam auftritt, und nachdem sie wieder auf 0° abgekühlt war, ihre Leitfähigkeit wieder gemessen. Da die genaue Konzentration der grünen Lösung, wegen unvermeidlicher kleiner Verluste beim Auswaschen, nicht bekannt war, so wurde ein Mass der Konzentration aus der schliesslichen Leitfähigkeit entnommen. Lösungen, welche sofort gemessen wurden, und die einen Widerstand von über 100 Ohme

zeigten, wiesen viel weniger als 100 Ohme in demselben Gefäss auf, nachdem sie erwärmt worden waren oder gestanden hatten. Eine vollkommen klare und tiefgrüne Lösung, deren spezifische Leitfähigkeit, sobald die letzte Menge des festen Körpers gelöst war, nur $0{\cdot}1087 \times 10^{-3}$ Mhos betrug, ergab zehn Minuten später bei 0° die spezifische Leitfähigkeit $0{\cdot}1357 \times 10^{-3}$ Mhos.

Dieselbe erhielt aber bereits eine spezifische Leitfähigkeit von $1{\cdot}384 \times 10^{-3}$ Mhos, nachdem sie erhitzt und wieder abgekühlt war, d. h. die Leitfähigkeit war über das Zehnfache gestiegen. Die Verbindung ist augenscheinlich im ersten Augenblick der Auflösung die, welche der Formel No 4 entspricht. Die Veränderung, welche dieselbe in der Lösung erleidet, wurde sowohl mittels der oben beschriebenen katalytischen Methode, als auch mit derjenigen untersucht, welche auf der Messung der Leitfähigkeit unter successivem Zusatz von Natronhydrat beruht. Beide bewiesen, dass in der Lösung innerhalb weniger Stunden eine Verbindung entsteht, welche mit dem „modifizierten" Chromsulfat Recouras identisch zu sein scheint.

Beim Erhitzen von gewöhnlichem Chromalaun wurde von van Cleeff gefunden, dass der regelmässige graduell vor sich gehende Verlust der Wassermoleküle nach dem Entweichen des 20sten sehr bemerkbar unterbrochen wird.

Ebendasselbe wurde beim Eisenalaun beobachtet. Wie Recoura fand und wie auch ich bemerkte, erhält man eine bestimmte Verbindung mit genau vier Molekülen Krystallwasser, wenn der Alaun bei 110° bis zur Konstanz getrocknet wird. Mit anderen Worten, diese letzten vier Wassermoleküle scheinen fester gebunden zu sein, als die anderen 20 Moleküle Wasser. Die SO_4-Ionen dieses Alauns, wenn derselbe nach Recoura behandelt wird, sind ebenfalls gänzlich verschwunden; auch dieses habe ich festgestellt. Hier haben wir demnach die Verbindung, die mit der Formel Nr. 5 völlig übereinstimmt, in welcher M das Kalium bezeichnet. Verbindungen, welche mit den Formeln 5, 6 und 7 übereinstimmen, müssen auch in den drei Chromschwefelsäuren gesehen werden, die man, wie vorhin beschrieben, durch Erhitzen von H_2SO_4 (1, 2 und 3 Molekülen) mit einem Mol $Cr_2(SO_4)_3$ erhält und in welchen, wie Recoura zeigte, alle SO_4-Ionen verschwunden sind.

In diesen Verbindungen, den Chromschwefelsäuren, nimmt Wasserstoff in der Formel die Stelle von M ein. Da von Recoura auch Salze dieser Säuren präpariert worden sind, so können wir infolgedessen sagen, dass die vollständige Serie der Formeln realisiert ist. Wie vorher bemerkt, ist es hier nicht meine Absicht, zu behaupten, dass alle be-

obachteten Thatsachen notwendigerweise die Grundanschauungen der Wernerschen Theorien unterstützen; aber für eine Klassifikation dieser Verbindungen ist diese Theorie von Vorteil gewesen.

Die hauptsächlichsten Resultate dieser Arbeit mögen folgendermassen zusammengefasst werden:

Die „modifizierte" (grüne) Lösung von Chromsulfat ist nach zwei voneinander unabhängigen Methoden untersucht worden, und dabei hat sich in Übereinstimmung mit Recoura herausgestellt, dass von je zwei der beiden Moleküle des ursprünglichen Chromsulfats ein Molekül freier Schwefelsäure abgespalten wird.

Es wurde ferner durch die elektrische Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung nachgewiesen, dass der Dissociationsgrad der drei Chromschwefelsäuren bei mässiger Verdünnung nur unmessbar wenig von dem der Schwefelsäure verschieden ist.

Bei sehr verdünnten Lösungen von „modifiziertem" Sulfat, Nitrat, Chlorid und Acetat des Chroms sind durch die katalytische Zuckerinversion die Mengen der hydrolytisch abgespaltenen Säure bestimmt worden.

Eine interessante, von Recoura entdeckte Verbindung erwies sich als ein Kolloïd, d. h. sie hat keine messbare Leitfähigkeit und giebt keine Gefrierpunktserniedrigung. Es wurde gezeigt, dass die Molekularformel derselben gleich $x(Cr_2(SO_4)_3, H_2SO_4)$ ist. Auch wurden die Produkte und Reaktionen derselben untersucht.

Die Chromsulfatverbindungen sind im Lichte der Wernerschen Theorie betrachtet worden, und es wurde dabei nachgewiesen, dass die eigentümlichen Beziehungen, welche diese Theorie verlangt, wirklich vorhanden sind.

Bei dieser Gelegenheit drängt es mich, meinem geehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für sein Interesse und seine gütige Hilfe, sowie Herrn Prof. Le Blanc für seine freundliche Anweisung meinen besten Dank auszusprechen.

Ueber die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnis ihrer Atomgewichte.

Von

Edward W. Morley.

I. Teil: **Über die Dichte von Sauerstoff**[1]).

(Mit 23 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Der erste Teil dieser Abhandlung enthält drei Beobachtungsreihen über die Dichte des Sauerstoffs. Bei der ersten Reihe wurden Druck und Temperatur des zu wägenden Gases vermittelst Quecksilberthermometer und eines Manobarometers bestimmt. Bei der zweiten Reihe wurden Druck und Temperatur nicht für jeden einzelnen Versuch bestimmt, sondern dem Druck und der Temperatur eines Normalvolums Wasserstoff gleichgemacht und der Vergleich durch ein Differentialmanometer ausgeführt. Bei der dritten Reihe war die Temperatur die des schmelzenden Eises, so dass nur das Manobarometer beobachtet wurde.

Bei der ersten Reihe wurden die Oberflächen der Ballons, in denen der Sauerstoff gewogen wurde, während des ganzen Vorgangs kaum berührt und bei der zweiten gar nicht. Bei der dritten Reihe waren die Ballons ziemlich lange in Berührung mit kaltem Wasser. Während dieser Zeit wurden die Hähne mit Gummikapseln überzogen, doch scheint diese Schutzvorrichtung die Ungenauigkeit, die man gewöhnlich bei derartigem Wägen von Glas beobachtet, nur wenig verringert zu haben.

Bei der Reduktion jeder Beobachtung der ersten Reihe wurden in Rechnung gezogen:

1. die Ausdehnung des Glases der Ballons;
2. die Fehler der beiden Quecksilberthermometer;
3. die Abweichung des Quecksilberthermometers vom Wasserstoff-Luftthermometer;

---

[1]) Aus den „Smithsonian Contributions To Knowledge“ 1895, übersetzt von M. Le Blanc.

4. die Differenz der Ausdehnungskoëffizienten von Wasserstoff und Sauerstoff;

5. die Erhebung des Manobarometergefässes über den Mittelpunkt des Ballons, während dieser mit Sauerstoff gefüllt wurde;

6. die Korrektion der Länge meiner Manometerskala; und

7. die Schwerkraft in meinem Laboratorium.

Bei der zweiten Reihe wurden die ersten drei dieser sieben Faktoren fortgelassen, da keine Thermometer zur Anwendung kamen und die Ausdehnung des Ballons, in dem der Druck des Sauerstoffs gemessen wurde, durch die gleiche Ausdehnung des ähnlichen Ballons, der das Normalvolum Wasserstoff enthielt, ausgeglichen wurde. Bei der dritten Reihe befand sich das Gefäss des Manobarometers, das hierbei als Syphon-Barometer benutzt wurde, in gleicher Höhe mit dem Mittelpunkt des Ballons, so dass bei der Reduktion der Beobachtungen nur die Länge meiner Skala und die Schwerkraft in meinem Laboratorium in Rechnung gezogen zu werden brauchten.

Bei den einundvierzig Bestimmungen, die diese drei Reihen umfassen, wurden acht verschiedene Ballons benutzt, um die Wirkung gelegentlicher Irrtümer bei ihren Kapazitätsbestimmungen zu eliminieren.

2. Kapazitätsmessung der Ballons.

Meine Kapazitätsmessungen der zum Wägen des Sauerstoffs benutzten Ballons umfassten:

1. die Gewichtsbestimmung des Ballons in der Luft;

2. die Bestimmung des weiterhin erforderlichen Gewichtes, um den in Wasser von bekannter Temperatur getauchten Ballon im Gleichgewicht zu erhalten;

3. die Bestimmung des Gewichtsverlustes des Ballons, wenn er mit Wasser gefüllt und in Wasser von gleicher Temperatur getaucht wurde. Aus der ersten und zweiten Bestimmung erhält man das äussere Volum des Ballons; aus der dritten und ersten Bestimmung den festen Inhalt des Stoffes, aus dem der Ballon gefertigt ist. Die Differenz zwischen dem äusseren Volum und dem festen Inhalt giebt die Kapazität.

Es ist klar, dass eine Gewichtsbestimmung des Wassers, das erforderlich ist, um den Ballon bei bekannter Temperatur zu füllen, eine direktere und genauere Kapazitätsbestimmung ergeben würde; hierzu wäre jedoch eine Wage von einer Leistungsfähigkeit von 25 kg auf jeder Seite nötig gewesen, die zu diesem Zweck hätte angeschafft werden müssen. Da die anderen Ausgaben für diese Untersuchung schon sehr gross waren, wurde die soeben beschriebene Methode angewandt, und

es ist zu hoffen, dass die Ergebnisse dieser Bestimmungen werden genügend genau befunden werden. Da Irrtümer bei der Kalibrierung viel seltener vorgekommen zu sein scheinen, als gelegentliche Fehler bei einzelnen Versuchen, da ausserdem jeder Ballon mehrmals kalibriert wurde und bei der Dichtebestimmuag so viele Ballons kalibriert und benutzt wurden, so hat sich vermutlich kein Fehler von Belang eingeschlichen.

3. Vorläufige Wägung der Ballons.

Eine Wage von 1200 g Belastungsfähigkeit auf jeder Seite wurde auf einen Schrank gestellt, der zum genauen Wägen der Sauerstoff und Wasserstoff enthaltenden Ballons bestimmt war. Figur 1 zeigt diesen Schrank mit der Wage. Die Wände, ebenso wie die obere Platte, der Boden und die Thüren dieses Schrankes sind 13 cm dick und durchweg mit nichtleitendem Material gefüllt. An die Wagschalen angebrachte Haken sind durch die obere Platte des Schrankes geführt. An einen derselben wurde der Ballon mit geschlossenem Hahn aufgehängt und ein Thermometer daneben gestellt. Nach einer Stunde wurde das Gewicht des Ballons bestimmt, der Schrank wurde so lange geöffnet, um das Thermometer zu beobachten, und die Barometerhöhe wurde verzeichnet. Nach einer weiteren Stunde wurde eine zweite Bestimmung gemacht; das Gewicht, korrigiert für die durch den Ballon und die Messinggewichte verdrängte Luft, konnte dann berechnet werden.

4. Hilfsgewichte für hydrostatische Wägungen.

Die Zusatzgewichte, die erforderlich waren, um meinen grössten Ballon in Wasser untersinken zu lassen, betrugen mehr als 20 kg. Hierzu nahm man Messinggewichte, von denen jedes einzeln auf der vorhin erwähnten Wage gewogen wurde, da ihre Summe annähernd zwanzigmal so gross war als die grösste zulässige Belastung. Jedes dieser Gewichte wurde gewogen, während es sich in Wasser von bekannter Temperatur befand, so dass nicht das absolute Gewicht der Messingmasse bestimmt wurde, sondern das Gewicht, das beim hydrostatischen Wägen eines Ballons zur Geltung kam. Eine Wagschale, vermittelst deren die Gewichte an den Ballon gehängt wurden, wurde in gleicher Weise gewogen. Das Gefäss mit destilliertem Wasser, in das die Gewichte getaucht wurden, wurde in den schon erwähnten Schrank gestellt mit einem in $^1/_{10}$-Grade geteilten Thermometer von bekannter Konstruktion. Die Wägungen konnten bis auf 1 Milligramm gemacht werden, doch differierten an verschiedenen Tagen vorgenommene Wägungen um etliche Milligramme.

Die Temperatur von 18° wurde als Normaltemperatur, auf die alle Wägungen reduziert wurden, angenommen. Bringt man ein Messinggewicht in Wasser von beliebig niedrigerer Temperatur, so erhöht die

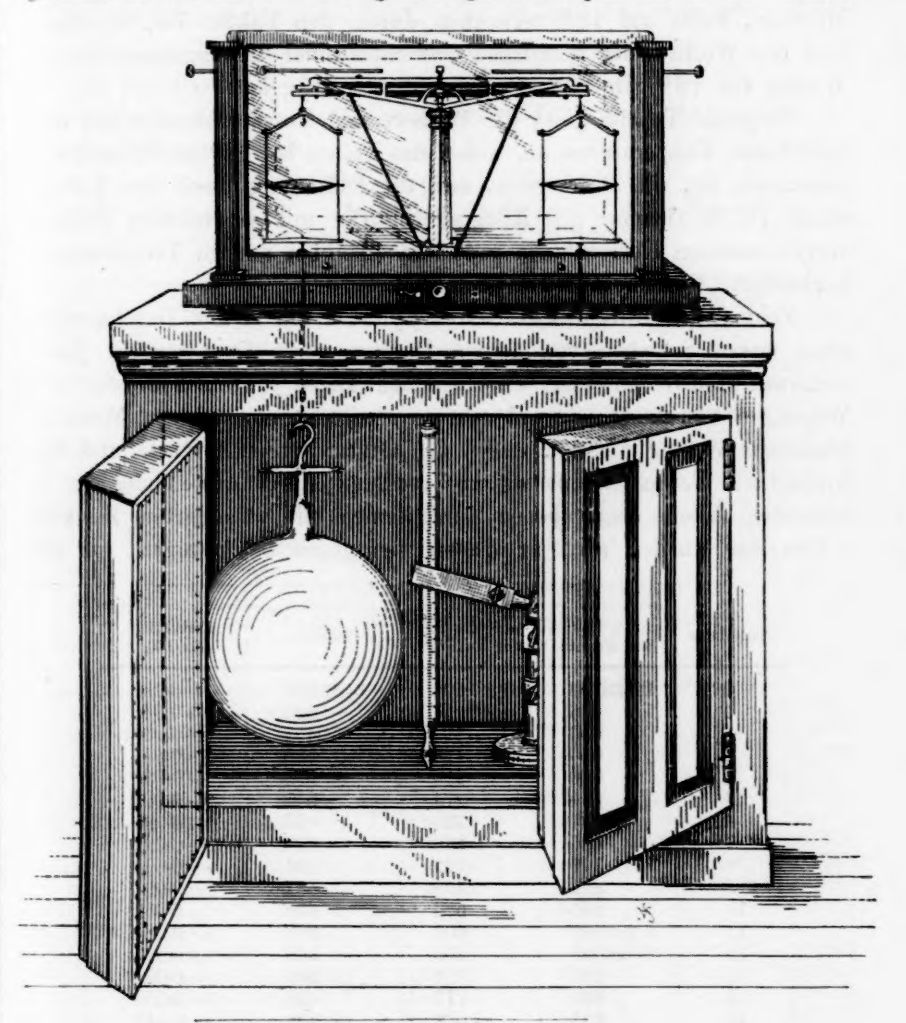


Fig. 1.
Vorläufige Wägung eines Ballons.

eigene Zusammenziehung das wirkliche Gewicht, während die Zusammenziehung des Wassers es vermindert. Die Differenz dieser Zusammenziehungen, auf die angenommene Normaltemperatur bezogen, giebt den Gewichtsverlust einer Volumeinheit Messing. Das spezifische Gewicht

der Gewichte war 8·4, so dass das wirkliche Gewicht einer in Wasser getauchten Volumeinheit Messing 7·4 Gewichtseinheiten war. Teilt man daher die Differenz zwischen den Ausdehnungen des Wassers und des Messings, beide auf 18° berechnet, durch den Faktor 7·4, so erhält man den Wechsel des wirklichen Gewichtes einer Messingmasse, die, in Wasser von 18° getaucht, ein Gewicht von 1 kg hat.

Folgende Tabelle giebt die Wasser- und Messingvolumina bei verschiedenen Temperaturen an, wobei das Volum bei 18° als Einheit angenommen ist, die Differenzen, und die Differenzen nach der Teilung durch 7·4 in Gramm pro Kilogramm. Die mit veränderten Zeichen vorgenommenen Korrektionen reduzieren das bei andern Temperaturen beobachtete Gewicht auf das Gewicht bei 18°.

Zehn dieser Hilfsgewichte waren Cylinder von 25 mm Durchmesser; neun waren Scheiben von 15 cm Durchmesser. Das Gewicht jedes einzelnen wurde an vier verschiedenen Tagen durch hydrostatische Wägungen bestimmt; es wurde dazu vermittelst eines feinen Messingdrahtes in Wasser gehängt, dessen Temperatur vermerkt wurde, und das beobachtete Gewicht wurde auf 18° reduziert, durch Anwendung der in folgender Tabelle angegebenen Korrektionen mit verändertem Zeichen. 8 Gewichte wurden auch in Wasser von gegen 0° gewogen, um die

Temperatur	Ausdehnung des Wassers	Ausdehnung des Messings	Differenz	Korrektion für 1 kg
0°	0·998753	0·998996	0·000243	— 0·033
1	696	0·999051	355	— 0·048
2	656	107	451	— 0·060
3	633	163	530	— 0·071
4	626	219	593	— 0·080
5	634	274	640	— 0·087
6	657	330	673	— 0·090
7	696	386	690	— 0·092
8	748	442	694	— 0·092
9	814	498	684	— 0·091
10	895	554	659	— 0·089
11	0·998989	609	620	— 0·084
12	0·999096	665	569	— 0·077
13	216	721	505	— 0·068
14	349	777	428	— 0·058
15	494	832	338	— 0·047
16	651	888	237	— 0·032
17	0·999810	0·999944	124	— 0·017
18	1·000000	1·000000	000	— 0·000
19	191	056	135	+ 0·018
20	394	112	282	+ 0·038
21	607	168	439	+ 0·060
22	830	223	607	+ 0·082
23	1·001064	279	785	+ 0·106
24	307	335	972	+ 0·131

Genauigkeit der Korrektionen zu erproben. Diese bei 0° erhaltenen Werte sind in Tabelle B in der Reihe V angegeben.

Da diese Temperaturreduktionen so einfach sind, dass sie kaum irgend welcher Prüfung bedürfen, gebe ich nur die reduzierten Werte. Die mit den Buchstaben A — L bezeichneten Gewichte waren, nachdem sie für die Ballons 1 und 2 benutzt waren, so angegriffen, dass sie vor weiterem Gebrauch poliert werden mussten, wonach ihr Gewicht von neuem bestimmt wurde.

A. Wirkliches Gewicht in Wasser bei 18°.
Nicht reduziert auf das Gewicht im luftleeren Raum: Gramm.

	I.	II.	III.	Mittel
A.	1001·698	1001·694	1001·698	1001·967
B.	934·355	934·339	934·326	934·340
C.	986·818	986·804	986·801	986·808
D.	1010·032	1010·014	1010·007	1010·018
E.	997·862	997·847	997·847	997·852
F.	983·643	983·639	983·639	983·640
G.	1009·041	1009·097	1009·104	1009·081
H.	1003·117	1003·127	1003·124	1003·123
I.	1002·324	1002·352	1002·365	1002·347
J.	499·072	499·076	499·105	499·084
K.		210·350	210·363	210·357
L.	205·565	205·576	205 572	205·574

B. Wirkliches Gewicht in Wasser bei 18°.
Auf das Gewicht im luftleeren Raum reduziert: Gramm.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
A.	1001·483	1001·488	1001·472	1001·483		1001·481
B.	934·146	934·134	934·127	934·137	934·131	934·136
C.	986·078	986·058	986·065	986·061	986·074	986·063
D.	1009·662	1009·641	1009·641	1009·647	1009·645	1009·648
E.	997·355	997·345	997·340	997·344	997·340	997·346
F.	983·392	983·394	983·387	983·391	983·388	983·391
G.	1008·826	1008·802	1008·797	1008·807	1008·805	1008·808
H.	1002·286	1002·273	1002·264	1002·271	1002·270	1002·274
I.	1002·052	1002·044	1002·034	1002·045	1002·047	1002·044
J.				498·822		498·822
K.	210·181					210·181
L.	205·589					205·589
1.	1144·511	1144·508	1144·502	1144·504		1144·506
2.	1146·713	1146·712	1146·706	1146·720		1146·713
3.	1153·838	1153·844	1153·835	1153·845		1153·840
4.	1152·029	1152·030	1152·036	1152·037		1152·033
5.	1145·013	1145·012	1145·026	1145·024		1145·019
6.	1144·533					1144·533
6*.		1094·470	1094·465	1094·467		1094·467
7.	1149·305	1149·313	1149·310	1149·317		1149·311
8.	1157·441		1157·455	1157·452		1157·450
9.	1151·124		1151·127	1151·137		1151·129
10.	1165·494		1165·500	1165·499		1165·498

Der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Bestimmung in Tabelle A ist 10, in Tabelle B ist 4·6 mg; der des mittleren Wertes in A ist 6 und in B ist 2·3 mg; der der Summe aller grossen Gewichte in A ist 20 und in B 10 mg. Es ist klar, dass die Werte der Gewichte genügend gut bestimmt sind.

5. Hydrostatische Wägung der Ballons.

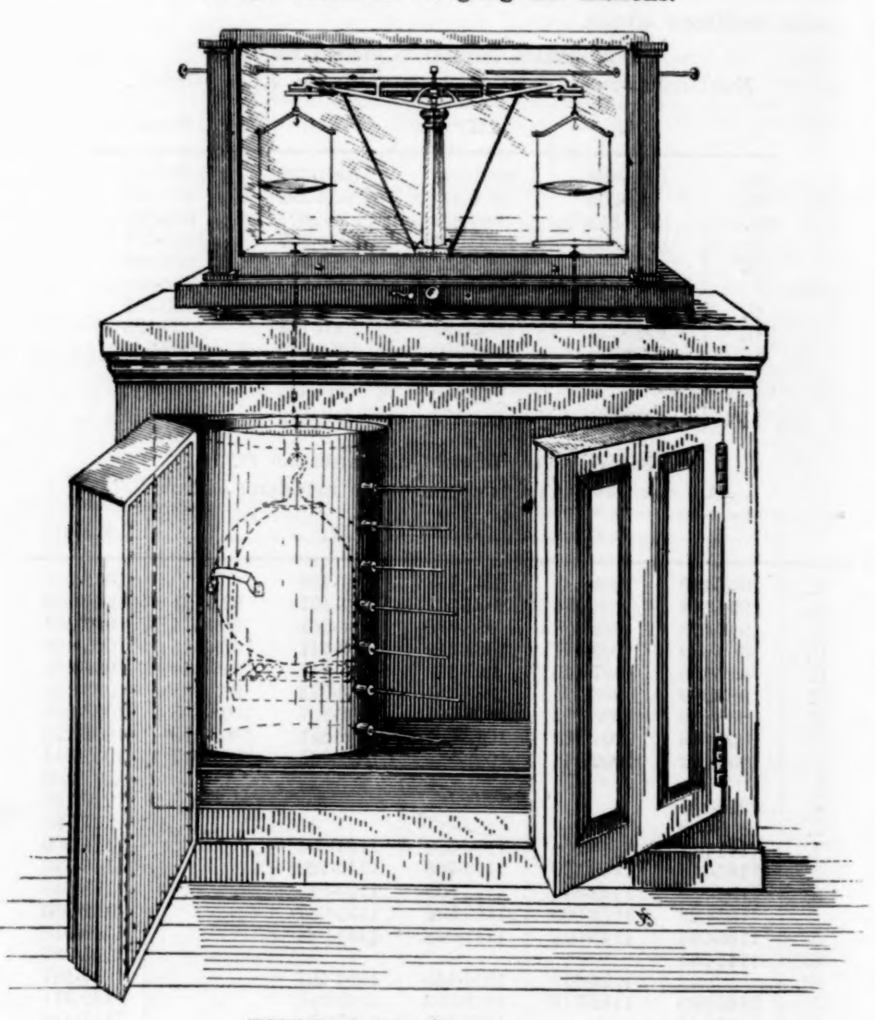


Fig. 2.
Hydrostatische Wägung kleiner Ballons.

Das Verfahren zur hydrostatischen Wägung der Ballons wechselte ein wenig, je nach der Ballongrösse.

Für die kleineren 1 und 2 bezeichneten Ballons wurde die in Fig. 2 gezeigte Anordnung benutzt. Der Ballon befindet sich in einem Kupfercylinder, der röhrenförmige Einsätze für 6 Thermometer hat. Um den Hals des Ballons ist ein Messingreif gelegt, der in Fig. 3 mit *c* bezeichnet ist und an den vermittelst Kupferbänder *bb* eine Schale *a* gehängt wird. In den Cylinder wird etwa 20 cm hoch destilliertes Wasser gegossen. Die Schale wird auf den Boden des Cylinders gelegt und mit den erforderlichen Gewichten belastet, wobei alle Luftbläschen sorgfältig entfernt werden. Der Ballon mit seinem Messingreif wird dann in die rechte Stellung gebracht und der Cylinder mit Wasser gefüllt, ohne dass Luftbläschen entstehen. Darauf wird der Cylinder in den nichtleitenden Schrank gesetzt, auf dem die Wage steht (Fig. 2), und der Ballon vermittelst eines feinen Drahtes an eine der Wagschalen gehängt. Die Thermometer werden genügend weit in die röhrenförmigen Einsätze gesteckt und der Schrank geschlossen. Nach einiger Zeit, nachdem die zur Herstellung des Gleichgewichtes erforderlichen Gewichte bestimmt sind, wird der Schrank geöffnet und die Thermometer werden abgelesen.

Die Bewegung der Wage geht sehr langsam vor sich, infolge des Wasservolumens, das bei jeder Schwingung aus der Stelle gebracht werden muss, doch kann man das wirkliche Gewicht des eingetauchten Systems leicht bis auf 1 cg bestimmen. Die Beobachtungen wurden in Zwischenräumen von 1 Stunde wiederholt.

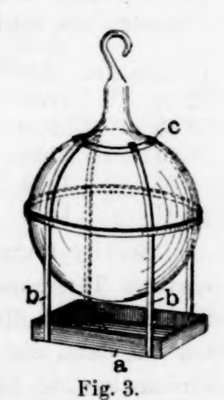


Fig. 3.
Ring und Schale zum Untertauchen des Ballons.

Für die Temperaturbestimmung kalibrierte ich zwei Thermometer, deren Skalen in $^1/_{10}$-Grade geteilt waren. Das mit *G* bezeichnete Thermometer hatte eine gleichmässig geteilte Skala; 741 hatte eine Skala, die die Ungleichheiten des Röhrchens ausgleichen sollte. Beide wurden auf der Teilmaschine ohne Rücksicht auf die eingravierte Skala kalibriert, ausser bei der Bestimmung der eigentlichen Länge des abgetrennten Quecksilberfadens. Eins wurde nach Bessels, das andre nach Hansens Methode kalibriert. Nach der Kalibrierung der Röhre wurden die zufälligen Fehler und die beabsichtigten Ungleichheiten der Skala bestimmt. Die Ergebnisse der Kalibrierung wurden dann für die eingravierten Skalen passend reduziert. Thermometer Nr. 741 war aus

Jenaer Normalglas; *G* aus dem Glas, aus dem Geissler seine Thermometer fertigt.

Der Siedepunkt wurde bestimmt, nachdem die Thermometer eine halbe Stunde lang dem Wasserdampf ausgesetzt worden waren, der Gefrierpunkt durch Beobachten der maximalen Nulldepression innerhalb von zwei oder drei Minuten nach dem Entfernen aus dem Dampf. Der Nullpunkt wurde öfters wiederbestimmt.

Die mit diesen beiden Thermometern bestimmten Temperaturen stimmten so genau überein, wie verschiedene Ablesungen ein und desselben Thermometers. Auf die Skalen dieser beiden Thermometer wurden die Ablesungen aller anderen Thermometer reduziert, die für die Temperaturmessungen des Wassers bei den hydrostatischen Wägungen benutzt waren.

Einzelheiten einer hydrostatischen Wägung.

Um ein klares Bild von den Einzelheiten des Vorganges zu liefern, sei hier ein Teil der Volumbestimmung des Ballons Nr. 1 gegeben und zwar: 1. die am 7. April gemachten Beobachtungen; 2. die Berechnung für diesen Tag; und 3. die Ergebnisse jedes der andern Tage, an denen dieser Ballon im Wasser gewogen wurde.

Hydrostatische Wägung vom 7. April.

Auf Wage B, Ballon 1, Gehäuse und Wagschale, Gewichte ABCDEFGHI, links.

Temperatur von sechs Thermometern.

Stunde	Am untern Ende					Am obern Ende	Gewichte, rechts
12 30 nachm.	17·25°	17·24°	17·23°	17·25°	17·25°	17·26°	351·14 g
12 50	17·25	17·22	17·22	17·22	17·22	17·24	351·11
2 15	17·20	17·19	17·19	17·19	17·20	17·19	351·05
3 15	17·18	17·16	17·17	17·16	17·17	17·16	351·01
4 30	17·14	17·14	17·14	17·17	17·17	17·16	350·99
6 00	17·16	17·12	17·12	17·14	17·12	17·14	350·96

Bei der Reduktion wurden die Ablesungen des untersten und des obersten Thermometers nicht in das Mittel eingerechnet. Das eine befand sich etwas über und das andere etwas unter dem Ballon. Sie dienten nur dazu, die An- oder Abwesenheit von Wärmeungleichheiten, die Ströme bewirkt hätten, anzuzeigen; die andern Thermometer zeigten genau die Temperatur des Wassers, in dem sich der Ballon befand.

Berechnung der um 12 30 nachm. gemachten Beobachtung.

Gewichte ABCDEFGHI	8425·64 g
Reduktion auf das Vakuum	— 1·17
Reduktion der Gewichte auf die Temperatur von 17·24°	— 0·11

Korrigiertes Gewicht der zum Untertauchen des Ballons gebrauchten Messinggewichte	**8424·36 g**
Gehäuse und Wagschale	**178·32**
Ballon Nr. 1 auf das Vakuum korrigiert	**1015·22**
Summe der Gewichte, linke Wagschale	**9617·90**
Gewichte auf der rechten Schale auf das Vakuum reduziert	**351·09**
Gewicht des verdrängten Wassers	**9266·81**
Durch Multiplikation mit 1·001237 erhalten wir das Volum bei 17·24°	**9278·27 ccm**
Reduktion auf 0° für die Ausdehnung von Glas	**— 4·47**
Volum bei 0°	**9273·80**

Auf dieselbe Weise erhalten wir für die andern oben angegebenen Gewichte und Temperaturen:

12 50 nachm.	9273·79 ccm
2 15 „	9273·80
3 15 „	9273·79
4 30 „	9273·79
6 00 „	9273·79

Diese Bestimmungen sind als ein Ergebnis angegeben; alle Ergebnisse für diesen Ballon zeigt die Tabelle mit den Daten über die Kapazität der Ballons.

Hydrostatische Wägung der grösseren Ballons.

Für die grösseren Ballons wurde das Verfahren bei den hydrostatischen Wägungen ein wenig abgeändert; der mit Wasser gefüllte Cylinder, in den die Ballons getaucht wurden, war zu schwer, um bequem in den Schrank, auf dem die Wage stand, oder aus ihm heraus gebracht werden zu können, befand sich daher dauernd in einem Behälter von ungefähr 3 m im Geviert, der in einem Kellerraum von ziemlich konstanter Temperatur errichtet war. Er war von einem nichtleitenden Schrank umgeben. Darüber wurde mit einem Zwischenraum von $^3/_4$ m die Wage aufgestellt. Ferner war das jetzt erforderliche Wasservolum so gross, dass es lästig war, es jedesmal beim Eintauchen eines Ballons zu entfernen. Es wurde daher eine dreieckige Platte an 3 Messingstäben befestigt, und diese wiederum an Taue, die über eine an der Decke befindliche Rolle führten, so dass die Platte mit jeder Belastung nach Belieben gehoben oder gesenkt werden konnte. Die Taue waren so angebracht, dass sie vor, hinter und zur Linken der Wage vorbeiführten, ohne sie zu berühren. War diese Platte gehoben, so wurden die Schale und die Gewichte geordnet und der Ballon und sein Messingreif daran befestigt. Senkte man dann die Platte, so sank der Ballon auf den Boden. Letzterer wurde dann noch ein wenig ge-

hoben, vermittelst eines Drahtes an die Wage gehängt und dann wie vorher gewogen.

Bei der andern Methode wurde das Wasser durch das Eingiessen bewegt, was störend war. Bei dem jetzigen Apparat wurde durch abwechselndes Heben und Senken des Ballons mit Hilfe der beweglichen Platte die Temperatur bald gleichmässig.

Nachdem die Thermometer mehrere Wochen hindurch in horizontaler Lage benutzt worden waren, spaltete sich bei zweien häufiger die Quecksilbersäule, so dass sie nicht mehr abgelesen werden konnten. Für einige Bestimmungen schaffte ich daher Thermometer an, die in $^1/_{50}$-Grade geteilt waren und die Graduierung am Ende einer langen Röhre hatten. Mit denselben konnte, wenn man sie vertikal stellte, die Temperatur auch am Boden des Cylinders abgelesen werden. Bewegte man sie, so konnte die Temperatur des Wassers in jeder beliebigen Tiefe bestimmt werden.

Die meisten Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur gemacht; einige wurden jedoch bei einer Temperatur unter 4° ausgeführt, teils wurde dazu Eis in grossen Behältern verwandt, teils wurden sie in einer Dachstube im Winter gemacht.

6. Ausdehnung von Wasser und Glas.

Das Volum eines Grammes Wasser bei verschiedenen Temperaturen, das zur Reduktion der hydrostatischen Wägungen nötig ist, wurde den Ergebnissen von Marck, Thiesen, Scheel und Kreitling entnommen, die sich in den Beiblättern zu den Annalen **18**, 59 finden. Folgende Tabelle giebt das Volum eines Grammes Wasser für je $^1/_{10}$ Grad von 0° bis 22°:

Volum eines Grammes Wasser bei der Temperatur *T*.

T	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0°	1·000127	121	116	110	104	098	093	087	081	076
1	070	066	062	058	054	050	046	042	038	034
2	030	028	025	023	021	018	016	014	012	009
3	007	006	006	005	004	003	003	002	001	001
4	000	001	002	002	003	004	005	006	006	007
5	008	011	013	015	017	020	022	024	026	029
6	031	035	039	043	047	051	054	058	062	066
7	070	075	080	086	091	096	101	106	111	117
8	122	129	135	142	158	155	162	168	175	181
9	188	196	204	212	220	229	237	245	253	261
10	269	278	288	297	307	316	325	335	344	354
11	363	374	384	395	406	417	427	438	449	459

T	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	1·000470	482	494	506	518	530	542	554	566	578
13	590	603	617	630	643	657	670	683	697	710
14	723	738	852	767	781	796	810	825	839	854
15	868	884	899	915	931	946	962	978	993	009
16	1025	042	059	076	093	109	126	143	160	177
17	1194	212	230	248	266	284	302	320	338	356
18	1374	393	412	431	450	470	489	508	527	546
19	1565	585	606	626	646	667	687	707	728	748
20	1768	789	810	832	853	875	896	917	939	960
21	1981	003	026	048	070	093	115	137	160	182
22	2204	227	250	274	298	321	344	368	391	415

Der Ausdehnungskoëffizient der zum Wägen des Sauerstoffs benutzten Glasballons wurde auf folgende Weise bestimmt: man machte aus den Hälsen dreier Ballons 3 Gewichtsthermometer, die durch Sieden im leeren Raum mit Quecksilber gefüllt wurden. Diese wurden aus Eis in Dampf gebracht und die Ausdehnung aus der Masse des bei letzterer Temperatur ausgetriebenen Quecksilbers berechnet. Der Barometerstand während des Verweilens im Dampfe, in Bezug auf die Schwerkraft in meinem Laboratorium korrigiert, war 744·1 mm. Daher war die Temperatur des Dampfes, nach der Tabelle von Broch[1]), 99·41°.

Die Beobachtungen waren folgende:

Röhre, gefüllt bei 99·41	410·22 g	308·56 g	433·53 g
Gewicht der leeren Röhre	41·03	28·34	28·40
Quecksilber	369·19	280·22	405·13
Beim Erhitzen ausgetriebenes Quecksilber	5·6759	4·3151	6·2197

Nehmen wir als Dichte des Quecksilbers bei 0° log 1·1333 888, bei 99·41° log 1·125 5573, so finden wir für die kubische Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 99·41°:

A.	0·002780
B.	0·002755
C.	0·002801
Mittel	0·00278
Daher ist die Ausdehnung für einen Grad	0·0000280[2]).

7. Feste Masse der Ballons.

Jeder Ballon wurde geöffnet in der Luft gewogen und das scheinbare Gewicht in Bezug auf die durch das Glas und die Gewichte verdrängte Luft korrigiert. Dann wurde er in Wasser getaucht, gefüllt

[1]) Travaux et Mémoires du Bureau International 1 A, 46.

[2]) Das Glas war gewöhnliches, leicht schmelzbares deutsches Glas von C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien, Bonn.

und gewogen, wozu derselbe Cylinder und dieselben Thermometer wie zu den ersten hydrostatischen Wägungen benutzt wurden. Die feste Masse der Ballons wurde dann mit den vorhin erwähnten Ausdehnungswerten des Wassers und Glases berechnet. Als Beispiel dieses Verfahrens sei die Bestimmung der festen Masse des Ballons Nr. 1 gegeben.

Ballon I, offen	1014·724 g
Reduktion auf den leeren Raum	0·39
Wahres Gewicht	1015·11
Ballon I, im Wasser, bei 16·58°	572·42
Reduktion auf den leeren Raum	— 0·08
Wahres Gewicht im Wasser	572·34
Gewichtsverlust im Wasser	442·77
Gewichtsverlust multipliziert mit 1·001123, feste Masse	443·27 ccm
Reduktion auf 0°	— 0·20
Feste Masse bei 0°	443·07

8. Kapazität der Ballons.

Subtrahiert man jetzt die feste Masse jedes Ballons vom Volum, so erhält man die Kapazität. Zum Beispiel:

Volum des Ballons Nr. 1	9275·1 ccm
Feste Masse	443·0
Kapazität bei 0°	8832·1

Folgende Tabelle giebt die Kapazitäten der Ballons an, die zur Dichtebestimmung des Sauerstoffs benutzt wurden:

Nr. des Ballons	Äusseres Volum	Feste Masse	Kapazität
1	9275·1 ccm	443·0 ccm	8832·1 ccm
2	9229·6	435·7	8793·9
3	20569·5	511·9	20057·6
4	20286·9	474·2	19812·7
5	22029·2	471·4	21557·8
6	18340·3	444·7	17895·6
7	15881·5	498·1	15383·4
8	16949·7	432·5	16517·2
9	15561·2	479·5	15081·7

Die folgende Tabelle enthält alle hydrodrastischen Wägungen dieser Ballons mit den entsprechenden Temperaturen. Alle Gewichte sind in Bezug auf das Gewicht der durch sie verdrängten Luft korrigiert, und die im Wasser benutzten Gewichte in Bezug auf die Ausdehnung des Wassers und Messings und die Temperatur des Wassers, in das sie getaucht waren. Diese Korrektionen sind nicht gross und können als genügend gut bestimmt angenommen werden. Wo die andern Reduktionen

einer nachfolgenden Korrektion bedürfen, sind die angegebenen Daten genügend.

Ohne Frage sind unsre Kapazitätsbestimmungen der Ballons nicht so genau, als sie es hätten sein können. Regnault bestimmte die Kapazitäten der von ihm zum Wägen bekannter Gasvolumina benutzten Ballons aus dem Gewicht des Wassers, das die Ballons bei der Temperatur von schmelzendem Eis enthielten, mit einem mittleren Fehler von $^1/_{40}$ ccm[1]). Ich bin jedoch der Meinung, dass die erreichte Genauigkeit hinreichend ist, zumal sie grösser ist als die der andern Bestimmungen, die zur Kenntnis der Dichte eines Gases noch nötig sind.

Daten in Bezug auf die Kapazität der Ballons.

	Gewichtsverlust beim Eintauchen: g	Temperatur Grade	Berechnetes Volum ccm
Ballon I.	9266·21	17·87	9274·2
	9267·49	16·84	9274·0
	9266·81	17·24	9273·8
	9266·97	17·12	9273·8
	9267·08	17·05	9273·8
	9267·07	17·06	9273·8
	9269·02	15·57	9273·8
	442·77	16·58	443·1
	442·64	16·60	443·0
	442·69	16·78	443·0
	442·65	16·83	443·0
	442·67	16·95	443·0
Ballon II.	9220·02	18·18	9228·3
	9222·22	16·73	9228·5
	9221·11	17·24	9228·1
	9221·14	17·19	9228·0
	9222·65	16·06	9228·1
	435·40	17·02	435·7
	435·42	16·47	435·7
	435·39	16·48	435·7
Ballon III.	20557·17	16·05	20569·2
	20557·83	16·08	20570·0
	20571·72	4·47	20569·3
	511·88	4·57	511·9
	511·98	3·7	511·9
	511·88	3·3	511·8
Ballon IV.	20275·26	15·98	20286·9
	Nach anderer Methode		474·2

[1]) Mendeleef, Annals of the Bureau of Weights and Measures, St. Petersburg, I, 59.

	Gewichtsverlust beim Eintauchen: g	Temperatur Grade	Berechnetes Volum ccm
Ballon V.	22016·71	16·04	22029·5
	22016·57	15·94	22029·1
	22021·00	14·26	22029·0
	22016·19	16·01	22028·9
	471·07	14·81	471·3
	471·30	13·36	471·4
Ballon VI.	18329·39	16·44	18340·0
	18329·08	15·92	18339·4
	18332·16	14·55	18339·4
	18342·18	4·58	18339·9
	18342·56	3·53	18340·8
	18343·59	6·55	18341·1
	444·99	15·92	445·2
	444·34	15·60	444·6
	444·14	14·6	444·3
	444·87	3·57	444·8
Ballon VII.	15872·24	16·27	15882·0
	15875·08	14·48	15881·1
	15882·91	3·51	15881·3
	15883·51	6·53	15881·4
	498·09	14·6	498·3
	498·02	3·3	498·0
Ballon VIII.	16938·48	16·93	16950·4
	16950·96	3·43	16949·4
	16951·77	6·18	16949·5
	16951·66	6·60	16949·4
	432·51	3·30	432·5
	Nach andrer Methode		432·4
Ballon IX.	15551·02	16·91	15562·0
	15562·60	4·32	15562·8
	15562·11	3·47	15560·7
	15563·47	6·55	15561·4
	15563·39	6·55	15561·4
	479·44	3·31	479·4
	Nach andrer Methode		479·6

Die andere zur Bestimmung der festen Masse einiger Ballons angewandte Methode bestand in der Ermittlung des spezifischen Gewichtes des Ballonglases aus einem beim Anschmelzen des Hahnes abgeschnittenen Stück, woraus die feste Masse des Ballons ohne die des Hahnschlüssels berechnet werden konnte: hierzu wurde noch die feste Masse des Schlüssels gefügt.

9. Zusammenpressung der Ballons bei der Entleerung.

Das Volum eines hohlen Ballons wechselt mit der Änderung des Druckes, dem er ausgesetzt ist. Die Grösse des Wechsels für eine gegebene Druckdifferenz hängt von dem Radius und der mittleren Dicke der Ballonwände und von dem Wechsel in der Dicke an verschiedenen Stellen der Oberfläche ab. Für die zu unsern Versuchen benutzten Ballons betrug die Volumdifferenz infolge der Entleerung von $^1/_{6000}$ bis zu $^1/_{2500}$ der Kapazität.

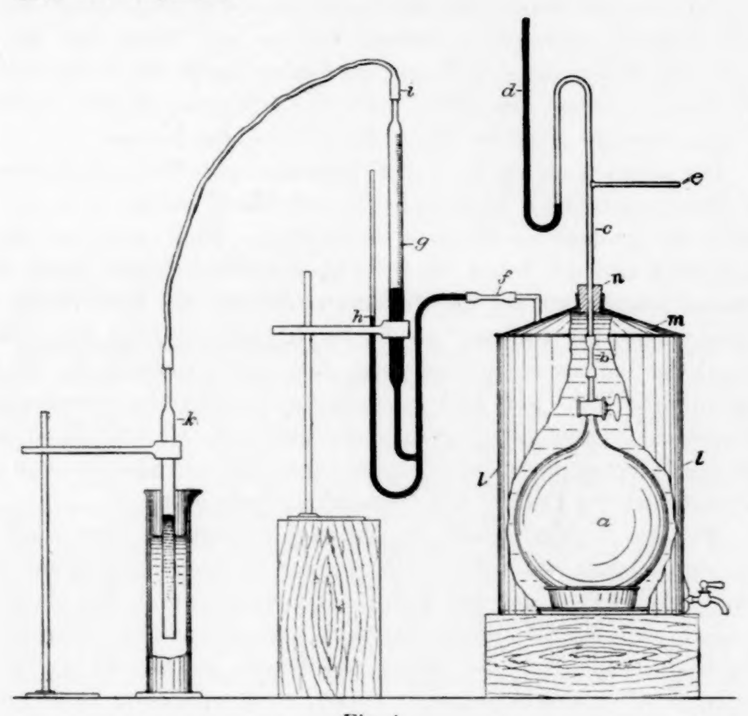


Fig. 4.

Apparat zum Messen der Zusammenpressung der Ballons bei der Entleerung.

Dieser Volumwechsel muss ganz genau bestimmt werden. Dazu wurde eine bequeme Methode verwandt. Ein Kupfercylinder *ll* (Fig. 4) hatte einen Deckel *m*, der an den Cylinder gelötet und leicht wieder entfernt werden konnte. In diesen Cylinder wurde der Ballon *a* gebracht, der entweder nahezu mit Wasser gefüllt war oder durch Gewichte am Boden gehalten wurde. Dieser Ballon war durch ein Stück dicken Gummischlauches mit der Röhre *c* verbunden, die zu einem Hebermanometer und einer Luftpumpe führte; der Cylinder war nahezu

mit Wasser gefüllt. Sodann wurde der Deckel aufgelötet und der Cylinder vollständig mit Wasser gefüllt, darauf der Gummistopfen *n* eingefügt. An *f* waren die Röhren *g* und *h* angeschlossen. Die Röhre *h* hatte eine Marke, *g* war in $^1/_{10}$-ccm geteilt. Am oberen Ende von *i* war eine einfache Vorrichtung, um den Luftdruck darin zu ändern, angebracht. Diese Röhren wurden bis zur Marke *h* mit Wasser gefüllt. Die Röhre *h* diente als Manometer und zeigte den Druck an, der auf das Wasser im Cylinder wirkte.

Nehmen wir einmal an, die Temperatur des im Cylinder befindlichen Wassers sei konstant; ändern wir nun das Volum des Ballons, halten jedoch den auf das Wasser wirkenden Druck durch Beobachten des Manometers und Hinzufügen oder Entfernen von Wasser konstant, so haben wir ein Mass für den Volumwechsel des Ballons.

Der ganze Vorgang ist daher folgender: die Wasseroberfläche in der Manometerröhre *h* wird genau bis zur Marke geführt und die Ablesung der graduierten Röhre *g* verzeichnet. Dann wird der Ballon ausgepumpt und der Druck im Cylinder konstant erhalten durch Hinzuführen von Wasser aus der graduierten Röhre, die dann wieder abgelesen wird. Die Differenz der beiden Ablesungen giebt den Volumwechsel des Ballons an, vorausgesetzt, dass die Temperatur des Wassers konstant ist. Wird jetzt Luft zugelassen und werden die abwechselnden Ablesungen in ziemlich gleichen Zwischenräumen wiederholt, so kann man die Wirkung langsamen Temperaturwechsels eliminieren und den Volumwechsel des Ballons mit Genauigkeit bestimmen.

Was die Bequemlichkeit der Methode anlangt, so muss noch gesagt werden, dass, wenn der Ballon nicht mit Wasser gefüllt war, zwei Stunden hinreichen, um den Ballon einzusetzen, den Deckel anzulöten, die genügende Anzahl Bestimmungen zu machen und den Ballon wieder herauszunehmen. War der Ballon mit Wasser gefüllt, so waren die Pausen zwischen den Ablesungen kürzer, doch erforderte es beträchtliche Zeit den Ballon zu füllen und wieder zu entleeren. Die meisten Bestimmungen wurden auf die letzte Weise gemacht; 3 Bestimmungen

Bestimmung der Zusammenpressung des Ballons Nr. 1.

Zeit		Druck	Bürette	Differenz	
3 Uhr	48 nachm.	743 mm	4·02 ccm		
3	53	30	2·77	713 mm	1·22 ccm
3	58	743	3·96	715	1·23
4	04	26	2·70	717	1·22
4	10	743	3·88	716	1·21
4	16	28	2·63	715	1·22
4	21	743	3·82		

waren nahezu eine Tagesarbeit. Wie man aus vorstehendem Beispiel ersehen wird, ergab die Methode übereinstimmende Ergebnisse, auch wenn mit demselben Ballon an verschiedenen Tagen Bestimmungen gemacht wurden.

Folgende Tabelle giebt die Zusammenpressung jedes Ballons für eine innere Druckdifferenz von 76 cm Quecksilber:

Zusammenpressung der Ballons durch eine Druckdifferenz von 76 cm Quecksilber.

Ballon	Zusammenpressung
1	1·30
2	1·44
3	6·28
4	6·00
5	8·07
7	3·13
8	3·89
9	2·94

10. Korrektion für die Zusammenpressung der entleerten Ballons.

Die Wirkung des Volumenwechsels eines Ballons infolge einer Veränderung des inneren Druckes kann durch eine geeignete Anordnung eliminiert werden, oder es muss der Betrag einer Gewichtskorrektion des Ballons aus der Grösse des Volumenwechsels und der Dichte der Luft während der Wägung berechnet werden. Zweifellos werden die Meinungen darüber, was bequemer ist, auseinandergehen.

Bei einem meiner Ballons betrug der Volumwechsel gegen 8 ccm. Um nun keinen Fehler von $^1/_{10}$ mgr in dem Werte der Korrektion entstehen zu lassen, müsste man den Druck und die Temperatur der Luft bei jeder Wägung beobachten. Mit der Wage jedoch, die ich zu der gegenwärtigen Versuchsreihe benutzte, waren zahlreiche Wägungen nötig, um ein Gewicht genügend genau zu bestimmen, so dass die Beobachtungen und Berechnungen für die Korrektionen viel Arbeit gemacht haben würden. Es schien daher bequemer, die notwendige Korrektion durch eine Anordnung zu ersetzen, die, nachdem der Apparat einmal hergestellt war, keine Zeit mehr erforderte. Jeder Ballon wurde mit einem Gegengewicht versehen, dessen Volum dem des entleerten Ballons gleich war. Dann wurden für jeden Ballon ein Paar kleine Fläschchen hergestellt, deren Volum um den Betrag der Zusammenpressung bei der Entleerung des Ballons differierte und deren Gewicht beim Wägen im leeren Raum vollständig gleich war. So betrug z. B. die Zusammenpressung des Ballons Nr. 1 für die bei meinen Versuchen

gewöhnliche Druckdifferenz 1·27 ccm. Es wurden nun zwei Fläschchen gefertigt, deren Volumina 2·080 und 0·810 ccm betrugen, und deren Gewichtsdifferenz beim Wägen in Luft dem Gewicht von 1·27 ccm Luft gleich war, unter Zugrundelegung der wahren Werte der benutzten Gewichte.

War nun der Ballon Nr. 1 entleert, so wurde er mit seinem Gegengewicht, welches das gleiche Volum hatte, gewogen. War der Ballon mit Gas gefüllt, so wurden die 0·81 ccm mit ihm auf die Wage gebracht und die 2·08 ccm dem Gegengewicht beigegeben. Das wahre Gewicht des Ballons und des Gegengewichts erhielten gleiche Zusätze, denn das wahre Gewicht der beiden Zusätze war bis auf $^1/_{50}$ mg gleich. Daher musste die augenscheinliche Gewichtsdifferenz zwischen Ballon und Gegengewicht die wahre Gewichtsdifferenz sein, ausgedrückt durch Messinggewichte in Luft.

Diese Methode wurde so gut befunden, dass sie zu weiterem Gebrauch noch ausgearbeitet wurde.

11. Luftpumpen und Entleerung.

Die bei dieser Versuchsreihe erforderliche Entleerung des Ballons und anderer Apparate wurde gewöhnlich durch eine Quecksilberluftpumpe nach Art der Töplerschen bewerkstelligt. Fig. 5 zeigt die Röhre, durch die die Pumpe selbst entleert wird. Der Rezipient *a* konnte durch eine Kolbenpumpe entleert werden, wenn die Entleerung der Töplerpumpe direkt in die Luft infolge des geringen zu entleerenden Volums unvollständig zu werden begann. Das Gefäss der Pumpe hatte eine Kapazität von 1·6 Liter; während dieser Versuchsreihe entleerte sie ein Volum von 20 Liter auf $^2/_{1000000}$-Atmosphäre. Solch eine vollständige Entleerung wurde jedoch vermieden. Da der Druck des Quecksilberdampfes bei gewöhnlichen Temperaturen, wenn meine Experimente genügend zuverlässig sind, nicht viel mehr als $^1/_{1000000}$-Atmosphäre beträgt, so war die Hoffnung vorhanden, die Diffusion des Quecksilberdampfes in den entleerten Ballon durch Anwendung eines schnellen Gasstromes in der andern Richtung verhindern zu können. Beträgt nun der Druck des in dem Ballon rückständigen Gases z. B. $^{10}/_{1000000}$-Atmosphäre, so würde jeder Kolbenzug der Pumpe mit bedeutender Geschwindigkeit einen Gasstrom gegen sich ziehen.

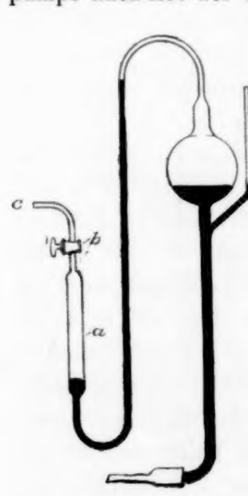


Fig. 5.
Entleerungsröhre einer Töpler-Pumpe zur Erreichung eines besseren Vakuums.

Kann infolgedessen kein Dampf aus der Pumpe in den Ballon während eines Kolbenaufzugs gelangen, so kann überhaupt keiner hineinkommen, so lange die Pumpe in Thätigkeit ist. Ist jedoch der Druck der rückständigen Luft gleich dem des Quecksilberdampfes in der Pumpe, so wird hauptsächlich durch Diffusion Luft in die Pumpe treten, und dann wird auch Quecksilberdampf in den Ballon gehen. Es war nun zu hoffen, dass, wenn das Vakuum noch Gas enthielte von 10 oder 20 mal grösserem Druck als der des Quecksilberdampfes, letzterer nicht in den Ballon treten würde, so lange die Pumpe in Thätigkeit war, und ferner, dass nicht viel Quecksilber in den Ballon diffundieren würde, selbst wenn die Pumpe ausser Thätigkeit gesetzt war, um das Vakuum zu messen, da die Verbindungsröhre ziemlich 2 m lang war.

Die Ballons, doch nicht die anderen Apparate, wurden manchmal vermittelst einer Geisslerpumpe, von 2·3 Liter Kapazität, entleert. Ist diese frisch gereinigt, so kann man damit ein Volum von 1 Liter bis auf $^1/_{10000000}$ Atmosphäre entleeren.

12. Feststellung des Grades der bewirkten Entleerung.

Die Vollkommenheit des bei jedem Versuch hergestellten Vakuums wurde vermittelst des McLeod-Manometers geprüft; das bei der Töpler-Pumpe benutzte hatte einen Kolben von 300 ccm Kapazität. Die Röhre zeigte 3 Marken, derart, dass eine Meniskusdifferenz von 1 mm in den beiden Röhren ein Vakuum von $^1/_{1000000}$ oder von $^5/_{1000000}$ einer Atmosphäre anzeigte oder eins, das durch $^2/_{100}$ eines Millimeters Quecksilber in einem Syphonmanometer gemessen wurde.

Das mit der Geisslerpumpe benutzte Manometer hatte einen Kolben von 436 ccm Kapazität. Die Röhre hatte 6 Marken: die oberste, dritte und fünfte zeigten Vakua an von $^1/_{10000000}$, $^1/_{1000000}$ oder $^1/_{100000}$ einer Atmosphäre durch eine Meniskusdifferenz von 1 Millimeter; die zweite, vierte und unterste Marke zeigten in gleicher Weise Vakua an, die durch $^1/_{10000}$, $^1/_{1000}$ oder $^1/_{100}$ von einem Millimeter Quecksilber in einem Syphonmanometer ausgedrückt wurden.

Die Röhren des Manometers, das zu der Töplerpumpe gehörte, waren so weit und so sauber gehalten, dass eine Differenz in der Kapillarwirkung kaum die Genauigkeit der Anzeigen beeinflussen konnte. Dies wurde wiederholt erprobt durch Entleeren des Manometers auf ein zehnmillionstel einer Atmosphäre, wenn irgend eine Unregelmässigkeit des Quecksilbermeniskus in dem Teil der Röhre entdeckt wurde, in dem die Ablesungen gewöhnlich gemacht wurden. Der gefundene Fehler war im Vergleich mit den zu messenden Mengen nie bedeutend.

13. Handhabung des Ballons beim Füllen mit Sauerstoff.

Bei der vorliegenden Versuchsreihe wurde ein besonderes Verfahren angewandt, um die Grösse der dem Sauerstoff zuhaftenden Unreinheit zu messen. Die Methode erforderte, dass, während ein Ballon mit Sauerstoff oder Wasserstoff zum Wägen gefüllt wurde, noch ein zweiter Ballon mit einer Gasmenge, die in der Qualität absolut identisch war,

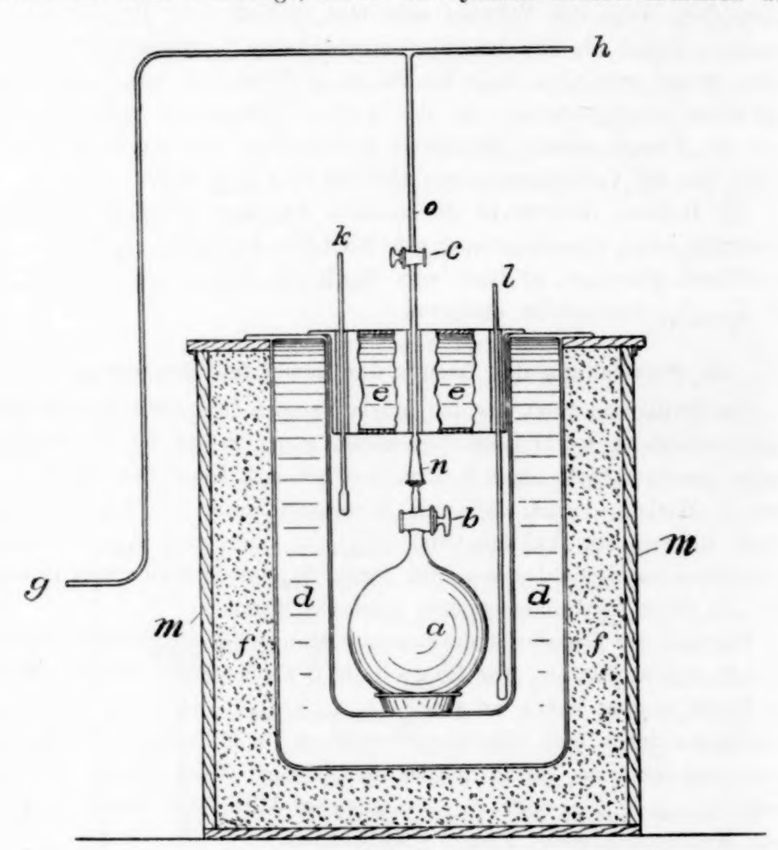


Fig. 6.
Kalorimeter zur Temperaturmessung des Sauerstoffs.

für die nachfolgende Analyse gefüllt und diese Probe absolut fest verschlossen gehalten wurde. Stellte man dann auf diese Weise Messungen der Unreinheit in dem zum Wägen benutzten Sauerstoff an, so fand man, dass sie zu vernachlässigen war. Einige Versuche, die dies auf andre Weise zeigten, sind leichter zu beschreiben und entscheidend, so dass es wohl nicht der Mühe wert ist, die Einzel-

heiten des bei der vorliegenden Versuchsreihe wirklich benutzten Apparates näher anzugeben. Ich beschreibe daher nur die beim Füllen der Ballons notwendige Handhabung.

Der Ballon *a*, Figur 6, der vorher entleert war, wurde in den Schrank *mm* gestellt, in dem *ff* eine nichtleitende Umhüllung und *dd* Wasser in einem Gefäss ist, das aus zwei konzentrischen Eisencylindern besteht. Bei *ee* steckt in der Öffnung des inneren Eisencylinders ein Stopfen, der aus einem mit Wasser gefüllten Cylinder besteht. In diesem Stopfen befinden sich drei röhrenförmige Öffnungen für die beiden Thermometer und für die Röhre, die mit dem Ballon in Verbindung steht. Das angeschliffene Verbindungsstück des Ballons wurde in *n* gebracht und mit geschmolzenem Wachs oder Paraffin gedichtet. Ballon, Röhre und Stopfen wurden richtig gestellt und die Röhre *o* an die Röhre *gh* angeschmolzen, die zur Luftpumpe, zum Manobarometer und zum Sauerstofferzeuger führte. Der Hahn *c* wurde geöffnet, der ganze Apparat entleert und der Grad der Entleerung gemessen. Dann konnte der Hahn des Ballons *b* geöffnet und, wenn erforderlich, der Grad der Entleerung des Ballons geprüft werden, z. B. wenn der entleerte Ballon eben gewogen war und man zu wissen wünschte, ob keine Undichtigkeit eingetreten wäre. Darauf wurde der Ballon geschlossen, während der Apparat zur Herstellung von reinem Sauerstoff in stand gesetzt wurde.

14. Darstellung des Sauerstoffes.

Bei allen Versuchen dieser Reihe wurde der Sauerstoff aus Kaliumchlorat gewonnen. Eine Röhre aus unschmelzbarem Glas *aa*, Figur 7, wurde mit der erforderlichen Salzmenge gefüllt, das Ende *ad* wurde ausgezogen und an ein abgeschliffenes Bindeglied aus demselben Glase geschmolzen. Letzteres wurde dann mit Wachs an das Verbindungsstück befestigt, das aus weichem Glase gemacht war und seinerseits an den übrigen Teil des Apparats geschmolzen wurde.

Es muss erwähnt werden, dass bei keinem meiner Versuche irgend eine Gummiverbindung mit dem Gas, mit dem ich arbeitete, in Berührung kam. Es ist wohl wahr, dass die Dichtung mit Gummischläuchen vollkommen genügend gemacht werden kann, doch war es wünschenswert, auch nicht die geringste Undichtigkeit zu haben oder vielmehr keine grössere als zwischen Glas und Quecksilber unvermeidlich ist; und das Verfahren ohne Gummiverbindungen ist durchaus nicht mühsam.

Bei *c* befindet sich ein Manometer und eine Überfliessröhre, die in Quecksilber taucht. Der von *d* kommende Sauerstoff ging bei einigen

Versuchen durch eine Röhre, die fein verteiltes und zur Rotglut erhitztes Silber enthielt, um Chlor zu absorbieren. Wurde diese Röhre benutzt, so war sie an *a* angeschmolzen und die Verbindung *d* befand sich am

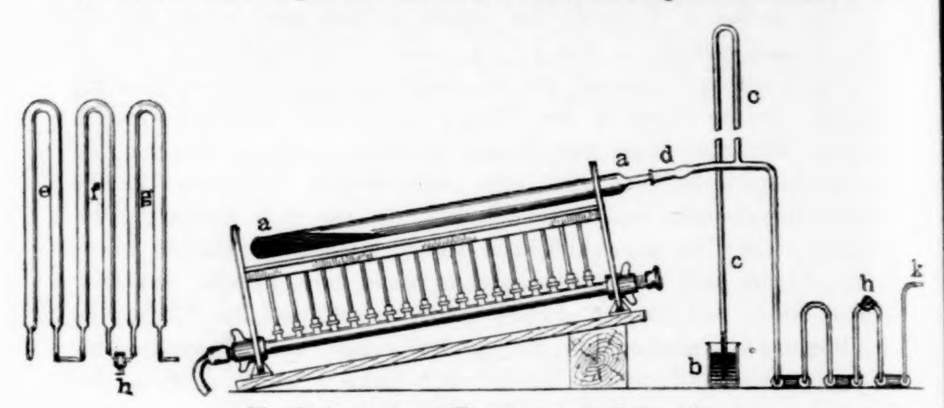


Fig. 7 (Apparat zur Erzeugung von Sauerstoff).
e f g zeigen im Entwurf die Röhren in aufrechter Stellung rechts von *c*.

Ende der Silber enthaltenden Röhre. Dann ging das Gas durch eine Röhre von 1 m Länge und 2·5 cm im Durchmesser, die mit Glaskügelchen gefüllt war, welche mit einer starken Kaliumhydroxydlösung angefeuchtet waren; weiterhin durch eine ähnliche Röhre mit Schwefelsäure. Danach war ein Hahn angebracht, der dazu diente, den Druck des Sauerstoffes, der den bisher beschriebenen Teil des Apparates füllte, ziemlich auf Atmosphärendruck zu halten, so dass die Reagenzien genügend lange wirken konnten; um sie vorteilhaft zu verteilen, waren die Röhren horizontal gelegt. Der Hahn leitete das Gas in eine Röhre von gleichen Dimensionen, die mit Phosphorpentoxyd zwischen Schichten von Glaswolle gefüllt war, und schliesslich kam es in den Apparat, der damit gefüllt werden sollte.

Zur Darstellung von Sauerstoff wurde der Apparat entleert und der Grad der Entleerung gemessen; gewöhnlich betrug er $^1/_{30\,000}$ oder $^1/_{50\,000}$ einer Atmosphäre. Dann wurde der Hahn *h* geschlossen und das Chlorat erhitzt, bis man annehmen konnte, dass jeglicher anwesende organische Bestandteil oxydiert wäre; darauf wurde es abgekühlt, der Hahn *h* geöffnet und der Apparat abermals entleert. Sodann wurde der Hahn *h* wiederum geschlossen und die das Chlorat enthaltende Röhre erhitzt, bis der Druck des Sauerstoffes in derselben annähernd dem Atmosphärendruck gleich war. Schliesslich wurde der Hahn *h* geöffnet und der Sauerstoff langsam in den Ballon geleitet, wobei die Geschwindigkeit durch die Anzeigen des Manometers *c* bestimmt wurde.

15. Reinheit des aus Kaliumchlorat dargestellten Sauerstoffes.

Aus Chlorat hergestellter Sauerstoff kann Chlor enthalten; er kann ferner Stickstoff enthalten, der entweder nicht aus dem Apparat entfernt, oder während des Versuches in denselben eingetreten war; oder auch Kohlendioxyd infolge der Verbrennung organischer Stoffe; oder schliesslich fein verteiltes Chlorat oder Chlorid, oder auch Wasserdampf.

Der Wasserdampf kann so vollständig entfernt werden, dass der Rest zu vernachlässigen ist. Steht der Strom in richtigem Verhältnis zu der Trockenröhre, so lässt Schwefelsäure nicht mehr als ein Milligramm in 400 Litern Gas[1]). Die Trockenfähigkeit des Phosphorpentoxyds ist noch grösser, so dass die Menge des unabsorbiert gebliebenen Wasserdampfes vielleicht nur einhundertstel so viel beträgt als bei Schwefelsäure[2]). Wenn ein Strom von drei Litern in der Stunde, wie erwiesen zu sein scheint, durch eine Trockenröhre von 25 ccm Kapazität vollständig getrocknet wird, so kann sicher angenommen werden, dass ein fünfmal so starker Strom von einer fünfmal so grossen Röhre getrocknet werden wird.

Cooke hat beobachtet, dass die Trockenfähigkeit des Phosphorsäureanhydrids durch die Bildung einer Art von Glasur an der Oberfläche verringert werden kann. Diese Schwierigkeit kann jedoch beseitigt werden, wenn das zu trocknende Gas nicht nur über das Pentoxyd streicht, sondern durch eine lange Säule desselben. Wird das Pentoxyd so in die Trockenröhre gefüllt, dass sich ein Kanal bilden kann, so ist die Gefahr fraglos vorhanden. Schichtet man jedoch das Pentoxyd abwechselnd mit Stöpseln oder Diaphragmen von Glaswolle, zwischen denen es die Röhre vollständig füllt, so ist die Schwierigkeit beseitigt. Das anfängliche Schmelzen, wodurch die Glasur gebildet wird, beschränkt sich auf den zuerst vom Gas erreichten Teil; dann breitet sich bei jedem Diaphragma der Gasstrom über den ganzen Flächeninhalt der Röhre, und ist die Röhre gut gefüllt, so breitet er sich auch in den mit Pentoxyd gefüllten Teilen, den ersten ausgenommen, über den ganzen Flächeninhalt aus. Sind keine Zwischenlagen von Glaswolle vorhanden, so erstreckt sich der Kanal, der sich in dem ersten Teil gebildet hat, allmählich durch die ganze Röhre, und das Gas ist der Wirkung des Anhydrids nicht mehr genügend ausgesetzt.

Stickstoff wurde sowohl durch Gasanalyse als auch auf andere Art zu ermitteln gesucht. Die grösste gefundene Menge betrug $^1/_{12000}$, die

[1]) American Journ. of Science **30,** 140.
[2]) American Journ. of Science **34,** 199.

kleinste gegen $^1/_{5000000}$; das Mittel war $^1/_{30000}$. Da die Dichten von Sauerstoff und Stickstoff nur um $^1/_8$ differieren, so war selbst das gefundene Maximum in seiner Wirkung auf die Dichte des Sauerstoffs zu vernachlässigen.

Bei einigen Versuchen wurde etwa die Hälfte des im Ballon enthaltenen Sauerstoffes mit Wasserstoff vereinigt und in dem so entstandenen Wasser nach Chlor gesucht. Manchmal wurde gar keins gefunden und niemals mehr als $^1/_{20}$ mg. Bei denselben Versuchen wurde die Anwesenheit von Stickstoff zu ermitteln gesucht; nachdem 20 Liter Sauerstoff mit Wasserstoff vereinigt waren, wurde der Rest analysiert und die Stickstoffmenge mit dem vorhin erwähnten Ergebnis gemessen.

Da die Absorption von Chlor so vollständig war, konnte man hoffen, dass dasselbe bei Kohlendioxyd der Fall sein würde. Die Versuche zur Ermittelung von Chlor dienten zugleich dazu, Kohlendioxyd zu suchen, und die gefundene Menge war zu vernachlässigen.

Es konnte nicht festgestellt werden, ob vielleicht Quecksilberdampf die Zuverlässigkeit der Bestimmungen verringerte, dazu war der Beweis zu indirekt, doch zeigte er immerhin, dass, wenn ein Fehler infolgedessen vorgekommen sein sollte, dieser zu vernachlässigen wäre. Ist die Dichte des Sauerstoffes aus dieser Ursache fehlerhaft, so würde bei derselben Methode und denselben Bedingungen ein Fehler bei der Dichtebestimmung von Wasserstoff 16 mal so gross sein. Es ist mir jedoch gelungen, die Dichte des Wasserstoffes nicht nur auf genau dieselbe Weise wie die des Sauerstoffs zu bestimmen, sondern auch auf eine Art, bei der ein Fehler infolge der Gegenwart von Quecksilberdampf vollständig vermieden wurde; und dieser Fehler kann nicht mehr als $^1/_{1000}$ der Dichte des Wasserstoffes, also bei Sauerstoff nicht mehr als $^1/_{10000}$ oder $^1/_{20000}$ betragen.

16. Temperatur- und Druckmessungen.

Die Temperatur des Gases in dem Ballon *a* Fig. 6 wurde, so lange letzterer sich in dem Behälter *mm* befand, vermittelst zweier Thermometer beobachtet, die aus Jenaer Normalglas angefertigt und in fünfzigstel Grade geteilt waren. Ihre Kolben standen sich diametral gegenüber, der eine in der Nähe des obersten, der andre in der des untersten Teiles des Ballons.

Der Gasdruck in *a* wurde mit dem in Fig. 8 gezeigten Manobarometer gemessen. Die Röhren *a* und *b* bilden zusammen ein Syphonbarometer; vermittelst der Röhre *c* wurde bei dieser Versuchsreihe der Druck des Sauerstoffes gemessen, und eine vierte Röhre wurde zu den

gleichzeitig angestellten Versuchen mit Wasserstoff benutzt. Alle Röhren standen in einem mit Wasser gefüllten Kasten, dessen vordere und hintere Fläche aus tadellosen Glasplatten gemacht waren. Vor jeder Röhre

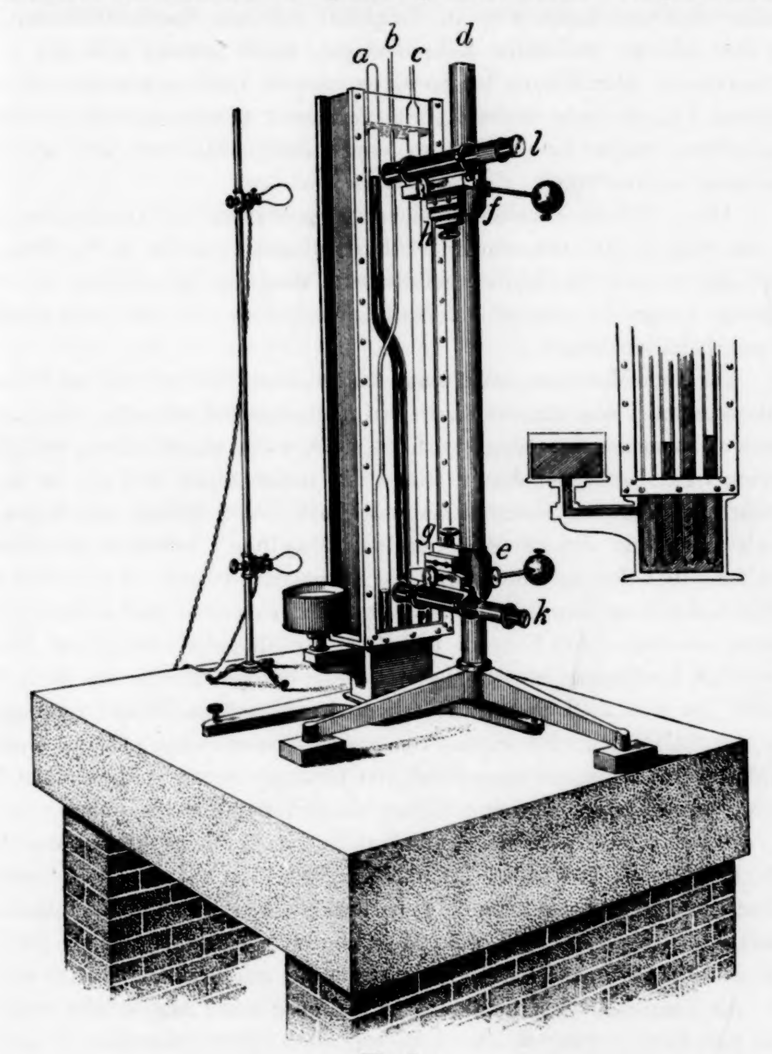


Fig. 8.
Barometer und Ablesemikroskope.

und in Berührung mit derselben befand sich eine in Millimeter geteilte Glasskala. Die Linien der Skala waren etwa $^1/_{3000}$ mm breit, so dass eine etwaige Ungenauigkeit bei der Einstellung des Okularmikro-

meters zu vernachlässigen war. Die drei Skalen waren aus demselben Glas gefertigt, gleichzeitig graduiert und stimmten gut miteinander überein. Sie wurden so angebracht, dass ihre Nullpunkte in derselben Horizontalebene lagen, wie ein Vergleich mit dem Quecksilbermeniskus in den dahinter stehenden Röhren zeigte, wenn letztere alle der Luft offen waren. Die Röhren hatten einen inneren Durchmesser von 19 mm, so dass Unterschiede in der Kapillardepression nicht gross sein konnten, ausserdem waren die Skalen so eingerichtet, dass sie jede etwaige Differenz eliminierten.

Alle 4 Röhren standen in einem gusseisernen, mit Quecksilber gefüllten Gefäss, das mit einem der Luft offenen Cylinder in Verbindung war, der so mit Quecksilber gefüllt war, dass das Quecksilber in den Röhren einige Centimeter oberhalb des Bodens des sie umgebenden Wasserbehälters stand.

Vor dem Manobarometer stand ein eiserner Ständer mit den Ablesemikroskopen. Wie man weiss, ist ein Kathetometer mit einer Skala, die von der zu messenden Länge entfernt steht, nicht so zuverlässig als eins, dessen Skala nahe bei dieser Länge ist; meine Skala und die zu messende Länge waren einander so nahe, als sie es irgend sein konnten, wenn man nicht die kürzlich von Lord Rayleigh benutzte Anordnung annimmt, bei der sich die Skala im Barometer befand. Ausserdem erfordert die Niveaueinstellung des Fernrohrs bei einem Kathetometer der zuerst erwähnten Art Sorgfalt und Zeit; stehen jedoch Skala und Barometer in Berührung, so wird der Fehler infolge Mangel an Horizontalität bei der Ziellinie des Teleskops in demselben Masse verringert, als die Entfernung der Skala von dem zu messenden Objekt kleiner wird. Um einen gegebenen Grad von Genauigkeit zu erreichen, ist bei dieser Einstellung viel weniger Sorgfalt und Zeit erforderlich.

Benutzt man ein Gefäss mit Wasser, um sich der Temperatur der Quecksilbersäule und der Skala zu vergewissern, so müssen selbstverständlich das Barometer und seine Skala in Berührung miteinander gebracht werden, um Fehler infolge von Brechung an gebogenen Stellen der das Wasser umschliessenden Glasplatten zu vermeiden.

An dem Ständer *d* können zwei Stücke *e* und *f* angebracht werden, die Schieber tragen, welche sich vermittelst der Schrauben *g* und *h* senkrecht bewegen lassen. Diese Schieber haben Einschnitte, in denen sich die Mikroskope *k*, *l* durch eine Zahnstange und ein Rad horizontal bewegen.

Die Beobachtungsmethode war folgende: Die Mikroskope lieferten ein deutliches Bild der Skalen und wurden vertikal so eingestellt, dass

die Endteilstriche der Okularmikrometer mit gewissen Teilstrichen der Skala zusammentrafen. Dann wurden die Mikroskope horizontal derart eingestellt, dass sie ein deutliches Bild des Quecksilbermeniskus in den beiden Röhren gaben. Die Teilstriche des Okularmikrometers waren dann thatsächlich die Teilstriche der langen Skala, in das Innere der Röhre übertragen. Die Mikrometerteilstriche entsprachen einem zwanzigstel Millimeter; durch besonders geeignete Beleuchtung konnte man bequem den Quecksilbermeniskus mit einem mittleren Fehler von weniger als $^1/_{100}$ mm ablesen, welche Genauigkeit im Verhältnis zu der bei andern Teilen des Versuchs erzielten gross ist.

Wie man sieht, wird bei dieser Beobachtungsmethode angenommen, dass die beiden Schieber, auf denen sich die Mikroskope horizontal bewegen, nicht horizontal, sondern parallel sind; oder vielmehr, dass die Abweichung von der parallelen Stellung bei der Entfernung zwischen der Skala und der Axe der Barometerröhre zu vernachlässigen ist. Die Genauigkeit dieser Annahme kann durch Wechseln der Stellungen der Mikroskope leicht geprüft werden, oder dadurch, dass man eine Skala lotrecht vor die Mikroskope stellt, die Mikrometer einstellt, dass sie mit gewissen Teilstrichen der Skala zusammentreffen, dann die Skala von dem Ständer entfernt und nachsieht, ob die Teilstriche des Mikrometers wieder in derselben Entfernung voneinander stehen. Auf diese Weise zeigte sich, dass meine Mikroskopablesungen bis auf hundertstel Millimeter zuverlässig waren.

Das zum Füllen der Barometerröhre benutzte Quecksilber war durch Behandlung mit Salpetersäure und nachfolgende Destillation im leeren Raum gereinigt; dies wurde mehrmals wiederholt und die Destillation jedesmal in gereinigtem Apparat vorgenommen. Die Röhre wurde durch Sieden unter vermindertem Druck gefüllt und nach jedesmaligem Hinzufügen von Quecksilber das Sieden 20 oder 30 Minuten lang fortgesetzt. Die Vollkommenheit des Vakuums wurde auf die gewöhnliche Weise geprüft, durch Veränderung des Volums des über dem Quecksilber leer gelassenen Raumes und Messen des entsprechenden Barometerstandes. Es zeigte sich, dass die rückständige Luft oder der Dampf im Vakuum eine Spannkraft von weniger als $^1/_{100}$ mm hatte, die sich nach Beendigung der hier beschriebenen Versuche nicht merklich gesteigert hatte.

Da der Ballon *a*, Fig. 6, nicht auf konstanter Temperatur gehalten wurde, war auch der Gasdruck nicht konstant. Es war daher unmöglich, verschiedene Druck- und Temperaturablesungen vorzunehmen und ihr Mittel zu ziehen. Druck und Temperatur wurden deshalb in Zwischen-

räumen gleichzeitig abgelesen, bis sich bei beiden ein regelmässiger Gang zeigte. Dann wurden sie zum letzten Mal abgelesen und der Hahn *c* geschlossen. Diese beiden Ablesungen wurden bei der Reduktion benutzt. Der Deckel *ee* wurde dann so weit aufgehoben, dass der Hahn *b* des Ballons geschlossen werden konnte. Ein geringer Temperaturwechsel konnte nicht viel schaden, da der Hahn *c* gleich nach den letzten Temperatur- und Druckablesungen geschlossen worden war. War nun der Ballon zu den Wägungen fertig, so wurde er vom eingeschliffenen Verbindungsstück *n* entfernt.

Zu den Temperaturbestimmungen wurde ein Thermometer mit der Nummer 2053 verwandt. Es war aus Jenaer Normalglas gefertigt und in fünfzigstel Grad geteilt. Seine Hauptskala ging von 12° bis 26°; doch hatte es auch kurze Skalen von — 0·3° bis + 0·3°, von 49·5° bis 50·5° und von 97·5° bis 100·5°.

Dieses Thermometer wurde zweimal von mir kalibriert. Das Fundamentalintervall wurde durch folgende Beobachtungen erhalten:

Zeit St.	M.	Barometer auf 0° reduziert	Wasserdruck	Thermometer 2053	Wasserdruck
10	30	737·64 mm	2·8 mm	98·880°	2·8 mm
10	33	·51	3·5	·880	4·0
10	35	·70	3·0	·882	3·6
10	37	·70	3·6	·883	4·0
10	38	·70	4·4	·884	5·4
10	40	·77	2·4	·878	1·7
10	42	·76	2·8	·877	2·7
10	43	·84	2·6	·877	2·6

Um 10 Uhr 44 Min. hatte das Thermometer ziemlich die Temperatur von schmelzendem Eis und folgende Beobachtungen wurden gemacht:

Zeit: St.	M.		Thermometer: 2053
10	45		— 0·292°
10	45	30	0·300
10	46		0·300
10	46	30	0·298
10	47		0·294
10	48		0·292
10	49		0·292

Daher haben wir:

Mittlerer Barometerdruck	737·70 mm
Wasserdruck im Siedepunktapparat auf äquivalente Quecksilbersäule reduziert	0·23
Dampfdruck im Siedepunktapparat	737·93
Druck auf Meereshöhe im 45. Breitengrad reduziert	737·67

Entsprechender Siedepunkt	99·170°
Mittlere Ablesung der grössten Nulldepression	— 0·300
Korrektion für inneren Druck	+ 0·014
Korrektion für Ungleichheiten der Röhre	— 0·003
Korrigierte Gefrierpunktsablesung	— 0·289
Mittlere Siedepunktsablesung	98·880
Korrektion für inneren Druck	+ 0·098
Korrektion für Ungleichheiten der Röhre	— 0·002
Korrigierte Siedepunktsablesung	98·976
Beobachtetes Intervall	99·265
Wahres Intervall	99·170
Korrektion des beobachteten Intervalls	— 0·095

Folgende Tabelle zeigt die für eine Ablesung zwischen 12° und 26° gefundenen Korrektionen.

Grad	Kalibrierung	Intervall	Kompression	Summe
12°	+ 0·042°	— 0·011°	+ 0·017°	+ 0·048°
13	+ 0·035	— 0·012	+ 0·021	+ 0·044
14	+ 0·029	— 0·013	+ 0·026	+ 0·042
15	+ 0·021	— 0·014	+ 0·030	+ 0·037
16	+ 0·013	— 0·015	+ 0·035	+ 0·033
17	+ 0·006	— 0·016	+ 0·039	+ 0·029
18	— 0·001	— 0·017	+ 0·044	+ 0·026
19	— 0·004	— 0·018	+ 0·048	+ 0·026
20	— 0·008	— 0·019	+ 0·053	+ 0·026
21	— 0·011	— 0·020	+ 0·057	+ 0·026
22	— 0·013	— 0·021	+ 0·062	+ 0·028
23	— 0·016	— 0·022	+ 0·066	+ 0·028
24	— 0·021	— 0·023	+ 0·071	+ 0·027
25	— 0·024	— 0·024	+ 0·075	+ 0·027
26	— 0·027	— 0·025	+ 0·080	+ 0·028

Mit diesem Thermometer wurden zwei Thermometer aus Jenaer Normalglas, 826 und 1353, verglichen, von denen jedes eine in fünfzigstel Grade geteilte Skala innerhalb seiner Röhre hatte. Diese beiden Thermometer wurden zu den wirklichen Temperaturbestimmungen des Sauerstoffes benutzt; ihre Anzeigen, sowie die aus ihnen berechneten Anzeigen des Wasserstoffluftthermometers sind angegeben.

Während der vorliegenden Bestimmungsreihe befand sich das Gefäss meines Barometers 3·9 m höher als der Mittelpunkt des Ballons, während dieser mit Sauerstoff gefüllt wurde. Von der Temperatur der sie verbindenden Röhre nahm ich an, dass sie mit der Zimmertemperatur gleich war. Die in Bezug auf die Ausdehnung des Quecksilbers und der Skala reduzierten Anzeigen des Manobarometers wurden daher noch durch Hinzufügen des Ausdruckes $3{\cdot}9\,\mathrm{m}\,\frac{D}{13550}$ korrigiert, wobei

D das Gewicht eines Liters Sauerstoff bei Zimmertemperatur und dem während des Versuchs angezeigten Druck ist.

Die Erhebung meines Barometergefässes über die mittlere Meereshöhe bei New-York war während dieser Versuche 216·1 m und der Breitengrad (L) meines Laboratoriums ist 41° 30′ 15″. Die Schwerkraft berechnet durch die Formel

$$G = G_{45}(1 - 0{\cdot}00259 \cos 2L) 1 - 0{\cdot}000000196\, H$$

ist daher $$G = 0{\cdot}9996423\, G_{45}.$$

Vermittelst der Helmertschen Formel, die bei den neuesten Veröffentlichungen der United States Coast and Geodetic survey benutzt wird,

$$G = 980{\cdot}5934 - 2{\cdot}5967 \cos 2L$$

(mit der gleichen Korrektion für die Höhe) erhalten wir

$$G = 980{\cdot}235.$$

Die Coast and Geodetic survey hat von meinem Laboratorium aus die Schwerkraft bestimmt und das mir von ihrem Vorsteher mitgeteilte Resultat ist $G = 1{\cdot}000132\, G$ (Washington).

Der vorläufig für Washington angenommene Wert ist

$$G \text{ (Washington)} = 980{\cdot}098.$$

Daher $$G = 980{\cdot}227.$$

Teilt man diesen Wert durch den konstanten Ausdruck der Helmertschen Formel, so erhält man

$$\frac{G}{G_{45}} = 0{\cdot}999627.$$

Alle in dieser Abhandlung enthaltenen Beobachtungen sind durch Teilung vermittelst des Faktors

$$0{\cdot}999627$$

zu Werten reduziert, die man bei Meereshöhe im 45. Breitengrade erhalten haben würde.

Weiterhin ist nach derselben Bestimmung der Wert der Schwerkraft in meinem Laboratorium

$$G = 0{\cdot}999311\, G \text{ (Pariser Observatorium).}$$

Um daher die in dieser Abhandlung angegebenen Werte auf Werte zu reduzieren, die man in Paris erhalten haben würde, muss man sie mit

$$\frac{999627}{999311} = 1{\cdot}000316$$

multiplizieren.

Die Skala meines Manobarometers ist aus Glas; ihr Ausdehnungskoëffizient ist nicht bestimmt worden. Doch wurde die Länge des Stabes bei gewöhnlicher Temperatur durch den Vergleich mit einem Stabe bestimmt, dessen Ausdehnungskoëffizient als genau bekannt an-

zusehen ist. Es ist dieses einer der beiden Normalstäbe, die von der Société Génevoise gefertigt sind und zu verschiedenen Zeiten der Case School of Applied Science in Cleveland geliefert wurden. Da diese Stäbe mit der von der Société Génevoise beglaubigten Korrektion für das Meter innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtung den gleichen Wert ergeben, so ist die Länge meines Stabes wohl auch genügend genau bekannt. Bei 20·9° wurde durch Beobachtungen mit zwei Thermometern auf jedem Stabe und in einem Zimmer, dessen Temperatur während der sechsstündigen Beobachtung um $^1/_2$ Grad schwankte, als Länge meines Stabes 1·000114 m festgestellt. Wenn wir für meinen Stab den Ausdehnungskoëffizienten für Glas annehmen, der bei der Berechnung der Tabelle zur Reduzierung der Barometerhöhe in den Tabellen von Landolt und Börnstein benutzt ist, und damit die Länge bei 0° berechnen, so wird der erhaltene Wert bis zu gewissem Grad ungenau sein, doch wird er uns den wahren Wert bei 20·9° angeben und uns in den Stand setzen, diese Tabellen zu den notwendigen Reduktionen zu benutzen. Wir haben dann

Länge meines Stabes bei 20·9°	1·000114
Ausdehnung für 20·9° = 20·9 × 0·0000085	0·000178
Länge des Stabes bei 0°	0·999936

Die Graduierungsfehler fielen für unsern Zweck nicht ins Gewicht. Die Beobachtungen wurden daher reduziert durch Multiplikation des beobachteten Druckes mit dem Faktor

0·999936 [1]).

17. Die bei der ersten Versuchsreihe benutzte Wage.

Die bei der vorliegenden Versuchsreihe benutzte Wage war von Becker in Rotterdam angefertigt und hatte eine Tragfähigkeit von 1200 g auf jeder Seite. Sie wurde zu dieser Untersuchung angeschafft und zu nichts anderem benutzt. Während der Versuche stand sie auf einem Schrank aus nichtleitendem Material und von 13 cm Dicke, mit Thüren von derselben Stärke. Sie befand sich in einem kleinen Zimmer, das keine Wärmequelle enthielt, aber von allen Seiten von Zim-

[1]) Als diese Abhandlung geschrieben war, liess Professor Dayton C. Miller diese beiden Meterstäbe von der United States Coast and Geodetic survey mit dem nationalen Urmeter vergleichen, das in ihrem Gewahrsam ist, mit dem Ergebnis, dass sie $^1/_{30000}$ zu kurz sind. Es war zu spät, die Reduktion jeder hier angegebenen Dichtebestimmung zu korrigieren, doch sind die Mittel jeder Reihe und die Endwerte durch Vergrösserung um $^1/_{30000}$ korrigiert worden.

mern umgeben war, die auf annähernd konstanter Temperatur sich hielten, wie das in grossen Gebäuden zu sein pflegt.

Zuerst bereitete es viel Schwierigkeit die Gewichtsdifferenz zwischen dem Ballon und seinem Gegengewicht mit genügender Genauigkeit und in schicklicher Zeit zu bestimmen. Diese Schwierigkeit wird hauptsächlich durch Luftströme veranlasst, die die beiden Ballons oder auch möglicherweise die beiden Wagschalen ungleich treffen. Die Wage selbst stand in einem Kasten, der zur Handhabung der Gewichte Thüren hatte und ausserdem an der Vorderseite zwei Öffnungen, jede von 3 cm Durchmesser. Die untere enthielt eine Linse, durch die Licht auf die Skala, über der sich der Zeiger der Wage bewegte, konzentriert werden konnte. Durch die andere konnte der Beobachter nach den Ausschlägen der Wage sehen, ohne dass die Anzeigen irgendwie wesentlich durch seine Gegenwart gestört wurden. Figur 9, die einen Querschnitt von der Vorder- nach der Hinterseite durch die Mitte der Wage darstellt, zeigt diese Anordnung, bei der man sicher sein konnte, dass die meisten Störungen Ursachen zuzuschreiben waren, die auf die Ballons wirkten.

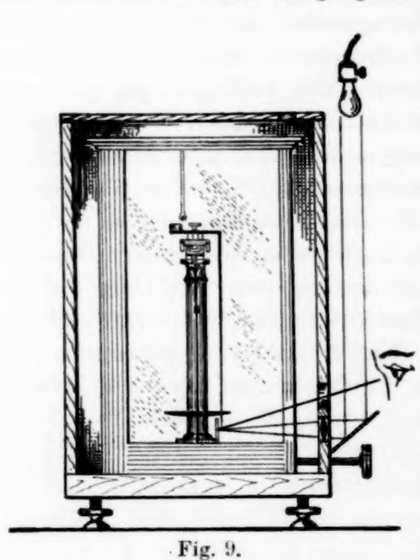


Fig. 9.
Wage im nichtleitenden Kasten.
Beleuchtung von Skala und Zeiger.

Die Innenseite des Schrankes, Fig. 10, wurde mit Blech ausgelegt, um den Eintritt von Luftströmen durch die Fugen des Holzes zu vermindern. Öffnete man jedoch einen Augenblick das Zimmer, in dem die Wage stand, so dass wärmere oder kältere Luft zutreten konnte, so wurden in wenigen Minuten die Anzeigen der Wage gestört, natürlich nicht durch einen Temperaturwechsel innerhalb des Schrankes, sondern dadurch, dass im Zimmer Luftströme entstanden, die in den Schrank eindrangen und die Ballons ungleich trafen. Danach wurden die letzten Fugen um die Thüren herum mit Papier beklebt; dies verringerte die Störungen, doch immer noch nicht genügend. Schliesslich wurde der in Fig. 10 gezeichnete Metallkasten angefertigt, der einen Deckel und in demselben zwei Öffnungen zum Aufhängen der Ballons hatte. Letztere wurden in den Kasten gebracht, der dann zugedeckt und in den

vorhin erwähnten nichtleitenden Schrank gestellt wurde, und danach die Ballons an die Wage gehängt. Da die beiden einzigen Öffnungen dieses Kastens sich in der gleichen Höhe befanden und ausserdem klein und symmetrisch augebracht waren, so konnte man hoffen, dass der Eintritt von Luftströmen infolge von Luftbewegung im Zimmer grösstenteils

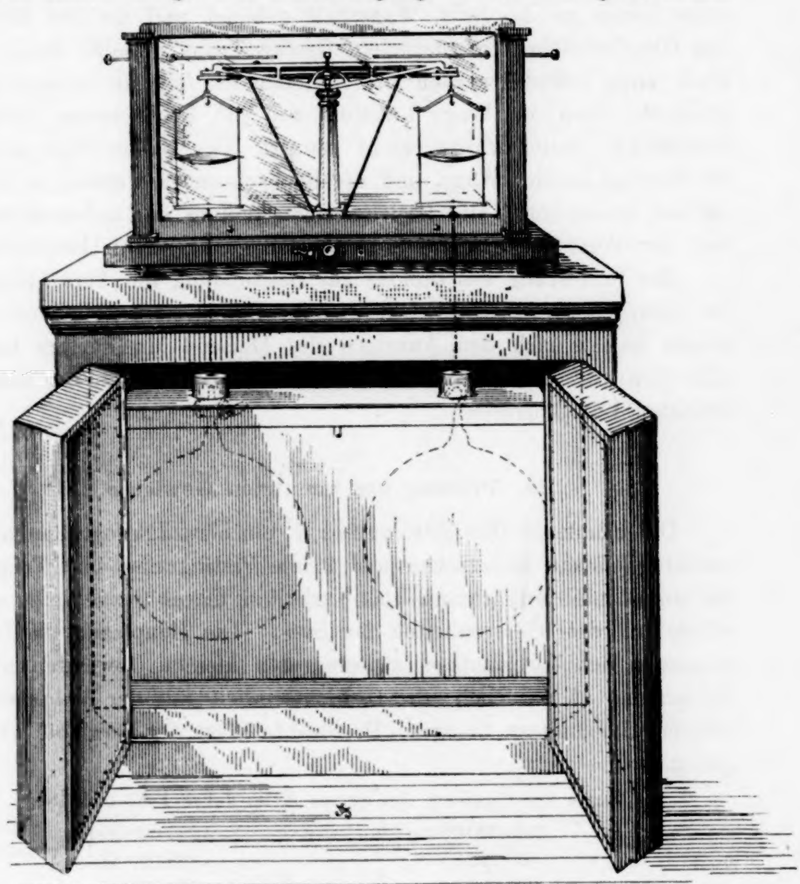


Fig. 10.
Schrank und Metallkasten zu genauen Wägungen der Ballons.

verhindert sein würde, so dass nur noch der störende Einfluss von Konvektionsströmen bleiben würde, die durch Temperaturdifferenzen im Kasten selbst hervorgerufen werden würden. Diese Hoffnung schien sich zu bestätigen, denn die Wägungen der im Kasten befindlichen Ballons hatten einen mittleren Fehler, der nicht grösser war als bei anderen Gegenständen von der gleichen Masse, aber weit geringerem Um-

fang. Der Kasten enthielt Chlorcalcium, um die die Ballons umgebende Luft etwas zu trocknen. Erst nachdem die Kunst, die Ballons schnell zu wägen, durch monatelange Übung erlernt war, wurden die Versuche mit Sauerstoff oder Wasserstoff angestellt.

Der zu wägende mit Gas gefüllte Ballon wurde bei dieser Versuchsreihe immer an die linke Wagschale gehängt und die zur Herstellung des Gleichgewichts erforderlichen Gewichte auf dieselbe Schale gelegt. Nach einer Stunde wurden drei aufeinander folgende Ausschläge verzeichnet, dann die Wage arretiert und die Beobachtung einige Male wiederholt. Reiter wurden nicht benutzt. Der Ballon blieb mindestens 24 Stunden an der Wage, und die Beobachtungen wurden in Zwischenräumen wiederholt. Die Gleichgewichtsstellung der unbelasteten Wage und der Wert der Skalenteilung wurden genügend oft beobachtet.

Die Entleerung des Ballons zur Bestimmung der Tara bedarf kaum der Erwähnung. Das Gewicht des im Ballon zurückbleibenden Gases wurde immer nach den Anzeigen des McLeod-Manometers berechnet. Alle Gewichte wurden in Bezug auf das Gewicht der von ihnen verdrängten Luft korrigiert.

18. Prüfung der benutzten Gewichte.

Die benutzten Gewichte waren: 1. ein Messingkilogramm und Teilgewichte bis ein Milligramm und 2. ein Platingramm und Teilgewichte bis ein Zehntel-Milligramm. Das Verhältnis dieser Gewichte zu einander wurde bei drei Gelegenheiten bestimmt. Die Hauptsache bei der Bestimmung des Verhältnisses zwischen den kleinen Gewichten und dem Kilogramm ist natürlich, die Gewichtseinheit mit der Volumeinheit in Übereinstimmung zu bringen. Der wahre Wert der Gewichte ist gleichgültig.

Werte der Gewichte des Satzes *K* im Jahre 1887 und 1892.

1887	1892
1000 000·00 mg	1000 000·00 mg
499 999·95	499 999·83
200 000·07	199 999·88
99 999·62	99 999·55
99 999·34	99 999·51
49 999·97	50 000·36
19 999·97	19 999·96
9 999·62	9 999·92
4 999·90	4 999·94
1 999·97	1 999·99
1 999·79	1 999·98
999·91	999·94

Die Werte aller Gewichte der beiden Sätze sind hier angegeben, wobei das Kilogramm als Norm angenommen ist. Die Tabelle zeigt die Werte der Messinggewichte zu den beiden Zeiten, in denen sie verglichen wurden, da es von Interesse sein dürfte, zu erfahren, in welchem Masse lackierte Messinggewichte eine Veränderung erleiden, selbst wenn sie wenig und mit grösster Sorgfalt benutzt werden.

Werte der Teile des Grammes in den Sätzen *K* und *B*.

Satz *K* 1887	Satz *K* 1892	Satz *B* 1887	Satz *B* 1892
500·02 mg	500·01 mg	1000·04 mg	1000·05 mg
199·96	199·96	500·02	500·02
100·00	100·02	200·01	200·04
99·94	99·94	100·01	100·00
49·97	49·96	100·05	100·06
20·04	20·05	50·01	50·02
10·07	10·09	19·95	19·97
10·01	10·02	9·98	9·98
5·00	5·01	10·01	10·02
2·01	2·01	5·06	5·05
2·01	2·01	1·97	1·96
0·98	1·02	1·97	1·96
		0·99	1·00

19. Ergebnisse und Reduktion.

Folgende Tabelle giebt die mit dieser Methode erhaltenen Werte zusammen mit den Werten für die Dichte des Sauerstoffes, die vermittelst der Formel

$$D = \frac{w}{v} \cdot \frac{760}{P} \cdot \frac{L}{l} (1 + 0{\cdot}003674 t) \frac{G_{45}}{g}$$

berechnet sind. Vergrössert man das Mittel um $^1/_{30000}$ [1]), so erhält man

$$D = 1{\cdot}42879\,\mathrm{g} + 0{\cdot}000034.$$

Nr. des Versuchs	Volum ccm	Temperatur: Quecksilber-thermometer	Temperatur: Luft-thermometer	Barometer-druck in mm	Korrektion für Niveau-differenz in mm	Druck im Mittelpunkt des Ballons in mm	Gewicht des Sauerstoffes g	Dichte des Sauerstoffes g
1	8797·8	15·78°	15·71°	734·21	0·37	734·58	11·4805	1·42864
2	8798·4	17·89	17·81	752·97	0·38	753·35	11·6882	1·42849
3	8836·7	18·58	18·49	757·92	0·39	758·31	11·7879	1·42838
4	21569·6	19·54	19·45	770·22	0·39	770·61	29·1560	1·42900
5	21569·3	19·03	18·94	774·74	0·39	775·13	29·3794	1·42907
6	21569·3	19·02	18·93	747·26	0·38	747·64	28·3346	1·42887
7	21569·4	19·17	19·08	744·00	0·38	744·38	28·1935	1·42871
8	21568·4	17·47	17·39	752·90	0·38	753·28	28·6958	1·42872
9	21568·4	17·48	17·40	745·91	0·38	746·29	28·4308	1·42883

[1]) Siehe Fussnote S. 99.

20. Zweite Methode zur Dichtebestimmung.

Bei der zweiten Reihe der Gewichtsbestimmungen eines Liters Sauerstoff wurden nicht Barometer und Thermometer benutzt, um bei jeder Beobachtung die Temperatur und den Druck des Gases zu messen. Ein Ballon, ähnlich denen, die zu den Wägungen gebraucht wurden, wurde mit einem empfindlichen Differentialmanometer in Verbindung gebracht und mit reinem, trocknem Wasserstoff gefüllt. Dann wurde er mit schmelzendem Eis umgeben, der offene Arm des Differentialmanometers mit dem vorhin erwähnten Syphonbarometer verbunden und der Druck, der erforderlich war, um das Differentialmanometer ins Gleichgewicht zu bringen, sorgfältig bestimmt.

Wurde später ein Ballon mit Sauerstoff gefüllt, so wurde er mit dem offenen Arm des Differentialmanometers verbunden, die Temperatur der beiden Ballons übereinstimmend gemacht und der Druck des Sauerstoffes so geregelt, dass er das Manometer ins Gleichgewicht brachte. Nimmt man für einen Augenblick an, dass Sauerstoff und Wasserstoff denselben Ausdehnungskoëffizienten haben, so ist es klar, dass, wenn die Gase bei einer unbekannten, aber gleichmässigen Temperatur denselben Druck hatten, sie auch bei der Temperatur von schmelzendem Eis den gleichen Druck haben würden, der für Wasserstoff schon bestimmt worden war. Für die thatsächliche Differenz der Ausdehnungskoëffizienten kann man eine Zahlenkorrektion aufstellen.

Ein Vorteil dieser Methode ist es, dass das Gleichgewicht von Druck und Temperatur nach Belieben lange beobachtet werden konnte, während man, wenn Druck und Temperatur gemessen wurden, auf die Ablesung in dem Augenblick, in dem der Ballon geschlossen wurde, beschränkt war. Diesen Vorteil erreicht man auch, wenn man den Ballon mit schmelzendem Eis umgiebt. Ein weiterer Vorteil ist es, dass der Ballon, in dem das Gas gewogen wurde, bei dieser Methode unberührt blieb, sich in einem Exsikkator befand und von trockner Luft umgeben war, während die beiden Gewichtsbestimmungen des leeren und des mit Sauerstoff gefüllten Ballons gemacht wurden.

21. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Norm für Druck und Temperatur.

Der Ballon *a*, Figur 11, dessen Kapazität gegen 16 Liter betrug, enthielt Wasserstoff, der dazu diente, den zu wägenden Sauerstoff auf die Normaltemperatur und den normalen Druck zu reduzieren. Er befand sich in dem Kupfercylinder *b b*, der einen wasserdichten Deckel

mit einer Röhre *c* hatte. Dieser Ballon wurde vermittelst der gebogenen Glasröhre *d* mit einem Differentialmanometer verbunden, von dem ein Teil in Figur 11a genauer gezeichnet ist. Die Röhren von 24 mm innerem Durchmesser enthielten Platinspitzen, die annähernd in derselben horizontalen Ebene lagen. Es ist nicht notwendig, dass sie genau in derselben Ebene liegen, doch ist es wichtig, dass sie ihre Stellung zu einander unverändert beibehalten. Daher wurde das Manometer mit Mes-

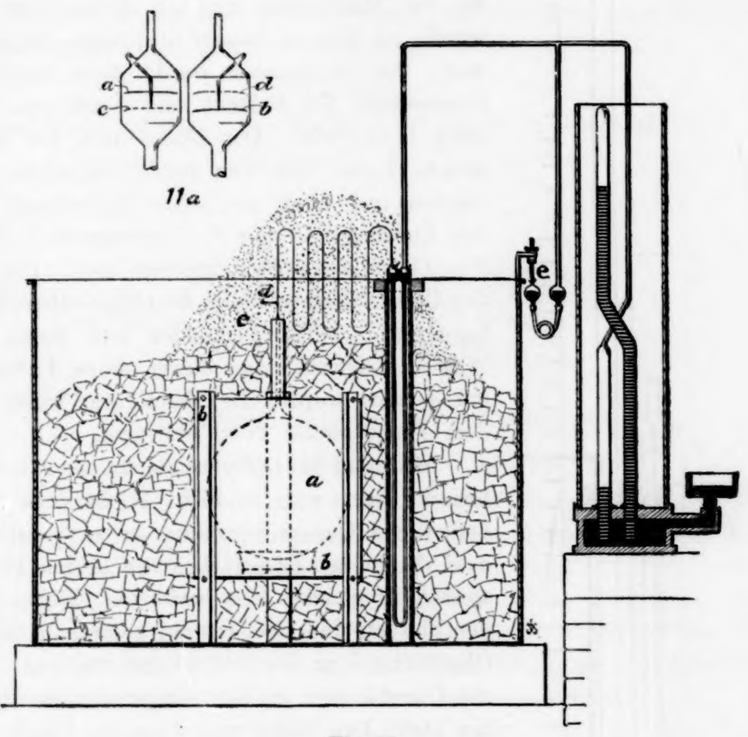


Fig. 11.
Ballon mit Wasserstoff als Vergleichsnorm.

singklammern *a*, Fig. 12, an eine Messingröhre befestigt, die ihrerseits fest an eine Backsteinmauer angebracht war. Röhre und Manometer kamen während der ganzen Versuchsreihe mit nichts anderem in Berührung, ausser dass sie teilweise in Wasser tauchten. Die Arme des Manometers waren gegen 85 cm lang; eine Röhre *b* war in der Biegung angeschmolzen und mit dem Hahn *c* versehen, durch den das Quecksilbervolum in dem Manometer geregelt werden konnte. Bei *d*, Figur 11, befand sich eine Röhre, die zu der Töplerpumpe und zu einem Vorrat von reinem,

trocknem Wasserstoff führte. War der Ballon bis auf einen Druck von wenigen Millionsteln einer Atmosphäre entleert, dann wurde Wasserstoff bis zu etwa Atmosphärendruck zugelassen und diese Verbindungsröhre abgeschmolzen, so dass die Menge des Wasserstoffes gegeben war. Der den Ballon enthaltende Cylinder wurde dann dick mit schmelzendem Eis bedeckt, vor dem die das Manometer tragende Röhre geschützt wurde, so dass es keinen Störungen ausgesetzt war. Das Manometer wurde dann auch mit gestossenem Eis bedeckt und durch eine Öffnung beobachtet. Der offene Arm des Manometers wurde mit dem Syphonbarometer verbunden und auch mit einer Anordnung, um den Luftdruck in der Verbindungsröhre bei *c*, Fig. 11, mikrometrisch zu regulieren. Die beiden Quecksilberniveaus in dem Syphonbarometer lagen in derselben Vertikalen und waren mit Wasser umgeben, das durch einen Luftstrom gut gerührt wurde; die Temperatur wurde mit dem Thermometer 2053 bestimmt.

Während das Differentialmanometer mit Eis bedeckt war, war es nicht leicht, das darin befindliche Quecksilbervolum so zu regulieren, dass die beiden Oberflächen die beiden Platinspitzen zu gleicher Zeit berührten. Daher wurden abwechselnd zwei Drucke gemessen, die die Oberfläche *b* zu der rechtsliegenden und dann die Oberfläche *c* zu der entsprechenden Spitze brachten. Das Mittel war dann der Druck, der beide Oberflächen die beiden Spitzen zu gleicher Zeit berühren liess, vorausgesetzt, dass das Quecksilbervolum gut bestimmt war.

Fig. 12.
Aufbau des Differentialmanometers für unveränderliche Stellung.

Folgende Bestimmungen des zur Herstellung des Gleichgewichtes in dem Manometer erforderlichen Druckes wurden gemacht; alle Ablesungen sind in Bezug auf die Ausdehnung des Quecksilbers und der Barometerskala korrigiert, doch nicht für Fehler in der Länge der Skala.

Während der Bestimmung des Gasdruckes in dem Ballon *a*, Fig. 11,

stand der den Ballon enthaltende Cylinder im Mittelpunkt des Wasserbehälters *ff*, so dass alle Seiten des Ballons mit einer genügend dicken Eisschicht umgeben werden konnten. Doch musste bei dem darauffolgenden Gebrauch des Apparates dieser Ballon an einer Seite des Behälters stehen. Der Cylinder *bb* wurde daher freischwebend im Behälter gehalten, während dieser in seine neue Stellung gebracht wurde, und dann der mit Wasserstoff gefüllte Ballon wiederum in eine Ruhelage gebracht dadurch, dass sein Cylinder auf den Boden des Behälters gesetzt wurde. Das Differentialmanometer wurde nicht gestört.

Bestimmung
des Wasserstoffdruckes zum Vergleich mit dem Druck des Sauerstoffes.

1. Februar	3 Uhr nachm.	736·48 mm
	3 40 „	736·50
	4 10 „	736·51
	4 30 „	736·51
	8 „	736·49
	8 10 „	736·45
2. Februar	10 Uhr vorm.	736·47
	Mittel	736·49 mm

22. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Exsikkatoren für die Ballons.

Die zum Wägen des Sauerstoffes benutzten Ballons befanden sich in dieser Bestimmungsreihe während des ganzen Verlaufes eines Versuches in Exsikkatoren, von denen Fig. 13 einen darstellt. Ein Kupfergefäss hatte bei *a* ein Bord und einen Deckel und bei *b* eine auf einem Bord befestigte Glasplatte. Im Mittelpunkt dieser Platte befand sich eine passende Höhlung, in die ein Säulenfuss (Dille) mit der Glasröhre *c* geschoben werden konnte. Das Ganze war wasserdicht.

Das Gegengewicht *d* ruhte einfach auf einer Schale *e*, ausser wenn der Deckel entfernt und das Gegengewicht an die Wage gehängt wurde. Der Ballon *f* musste jedoch in fester Stellung gehalten werden, damit der Schlüssel seines Hahnes gehandhabt werden konnte. Er wurde zu dem Zweck von der Klammer, Fig. 14, gehalten. Die Gelenke *aa* wurden durch die rechts- und linksläufigen Schrauben am Schaft *b* in entgegengesetzter Richtung bewegt.

Wird der Ballon von dieser Klammer gehalten, so kann ein Griff *g*, Fig. 13, vorwärts bewegt werden, so dass der Schlüssel des Hahnes gedreht wird. Ist dieser Griff wieder fortgenommen und der Ballon an der Wage befestigt, so entfernt man die Gelenke vom Ballon, der

dann vollkommen frei hängt. Die Glasröhre *c*, Fig. 13, wird während der Wägung fortgenommen.

Soll der Ballon in seinem Exsikkator entleert werden, so wird er von der Klammer gehalten, das eingeschliffene Bindeglied wird, wie in Fig. 6, an den Ballon angesetzt und der Exsikkator nahe an die Töplerluftpumpe gestellt. Die Verbindung wird durch Anschmelzen bewirkt,

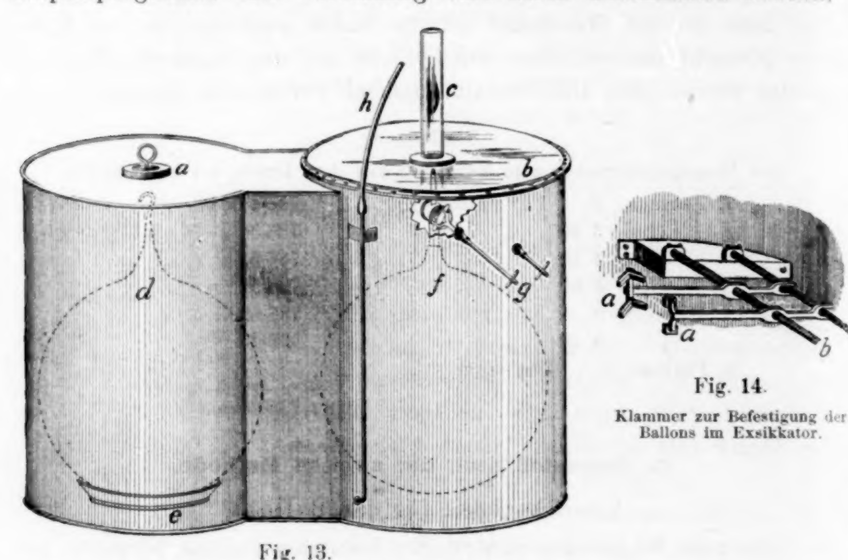


Fig. 13.
Exsikkator zur Aufnahme und Handhabung der Ballons während der Füllung, Wägung und Entleerung.

Fig. 14.
Klammer zur Befestigung der Ballons im Exsikkator.

wie bei der früheren Versuchsreihe. Der Hahn wird durch den Griff *g*, Fig. 13, geöffnet, und ist die Entleerung beendet, so wird er auf gleiche Weise geschlossen, der Griff fortgenommen, das Verbindungsglied entfernt und der Exsikkator unter die Wage gestellt. Das Gegengewicht wird an die eine Wagschale und der Ballon an die andere gehängt und die Klammer geöffnet, wenn alles zur Wägung bereit ist.

23. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Das Trocknen der Luft im Exsikkator.

Es wäre schwierig, die Luft in so grossen Exsikkatoren wie diesen trocken zu halten, besonders wenn sie während der Wägung der Luft offen standen, wenn die Luft nicht in einem andern Apparat getrocknet und in sie eingeführt worden wäre. Ein Strom trockner Luft wurde durch die dazu dienende Röhre *h*, Fig. 13, in den Exsikkator geleitet, wo er am Boden in einem fächerartigen horizontalen Strom abgegeben

wurde. Die Luft wurde vermittelst eines hydraulischen Gebläses durch zwei Flaschen mit reiner Schwefelsäure getrieben. Während der Ballon an der Wage hing, ging dieser Strom durch die Axe der Vorrichtung für das Wägen der Ballons durch Umwechseln, die in der zweiten Bestimmungsreihe gebraucht und Seite 115 beschrieben ist.

Einige Minuten vor jeder Wägung wurde der Strom angehalten, sonst erlitt er kaum eine Unterbrechung. Wurden die Ballons gefüllt oder entleert, so war die eine Öffnung des Exsikkators geschlossen und die andre lose mit Watte verstopft; eine gelegentliche Zufuhr von trockner Luft wurde dann für genügend erachtet.

24. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Das Füllen der Ballons mit Sauerstoff.

Sollte ein Ballon mit Sauerstoff gefüllt werden, so wurde der Deckel *a*, Fig. 13, auf den Exsikkator gesetzt. Das angeschliffene Verbindungsglied des Ballons wurde an das passende Stück gekittet und letzteres an eine Röhre geschmolzen, die über die Röhre *c*, Fig. 15, die dann eingeschoben wurde, hervorragte. Der Exsikkator wurde dann in den Behälter *aa* gestellt, in die Nähe des Ballons mit Wasserstoff und des Differentialmanometers. Die Röhre *b* wurde an Röhren geschmolzen, die zur Luftpumpe, zum Manometer und zu dem Apparat führten, der den Sauerstoff lieferte. Das Füllen mit Sauerstoff wurde in jeder Beziehung so gehandhabt, wie bei der ersten Bestimmungsreihe, der einzige Unterschied war, dass der Schlüssel des Hahnes am Ballon nicht mit der Hand, sondern mit dem Griff *g*, Fig. 13, erreicht werden konnte.

Während der Ballon gefüllt wurde, wurden Balken *dd*, Fig. 15, angebracht, die den Exsikkator und auch den Cylinder mit dem als Norm für Druck und Temperatur dienenden Ballon niederhalten mussten. Dann wurde der Behälter mit Wasser gefüllt, das durch einen Luftstrom gut gerührt wurde. War der Druck des Sauerstoffes in dem im Exsikkator befindlichen Ballon annähernd derselbe, wie der des Wasserstoffes in dem Normalballon, so wurde die Röhre *e* abgeschmolzen. Der Druck des Sauerstoffes wurde dann durch Ablassen von Quecksilber durch den Hahn *g* reduziert, bis sich im Differentialmanometer das Gleichgewicht einstellte. Das Wasser wurde gut gerührt und das Gleichgewicht genügend lange erhalten, manchmal vier Stunden hindurch, gewöhnlich eine Stunde. War das Gleichgewicht befriedigend, so schloss man den Hahn des Ballons, das Wasser wurde aus dem Behälter abgelassen, die

Verbindungen des Ballons mit den anderen Teilen des Apparates abgenommen, der Exsikkator aus dem Behälter gehoben, getrocknet und zur Wage gebracht. Der Deckel *a*, Fig. 13, wurde entfernt, die Röhre *c*

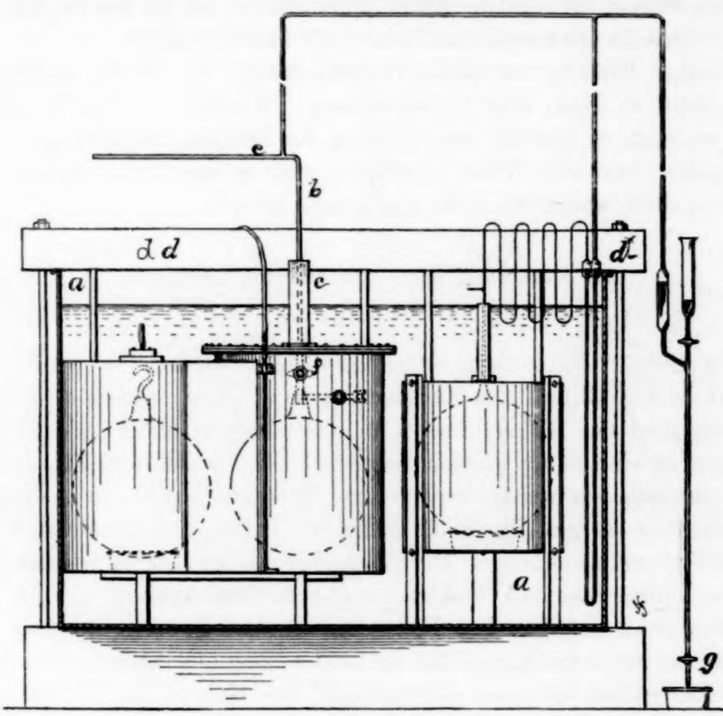


Fig. 15.
Das Füllen der Ballons mit Sauerstoff; Gebrauch des Exsikkators; Wasserstoff zum Vergleich verwandt.

abgeschroben, das geschliffene Verbindungsglied des Ballons gereinigt und der Ballon und sein Gegengewicht, wie vorher, an die Schalen der Wage gehängt.

25. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Die gebrauchte Wage.

Die bei dieser Bestimmungsweise zu den Wägungen benutzte Wage war von Rüprecht in Wien angefertigt und mir von der Smithsonian Institution geliehen. Sie hatte eine Belastungsfähigkeit von 1200 gr auf jeder Seite. Die Ausschläge des Balkens wurden durch teleskopische Beobachtung des Bildes einer gleichteiligen Skala abgelesen, das von einem Spiegel, den der Balken trug, reflektiert wurde.

Von den vielen Vorzügen, die diese Wage im höchsten Grad besitzt, machte die grosse Konstanz der Anzeigen sie für meine Arbeit besonders geeignet.

Vorrichtung zum Wägen durch Umwechseln.

Fig. 16 giebt ein perspektivisches Bild der Wage, die auf einem Behälter steht, in dem sich alle Gegenstände, die durch Umwechseln gewogen werden sollen, befinden. Die Handhaben und Griffe, vermittelst deren die Wage gehandhabt wird, befinden sich wenige Centimeter über der Steinplatte des Behälters. Die Ausschläge der Wage

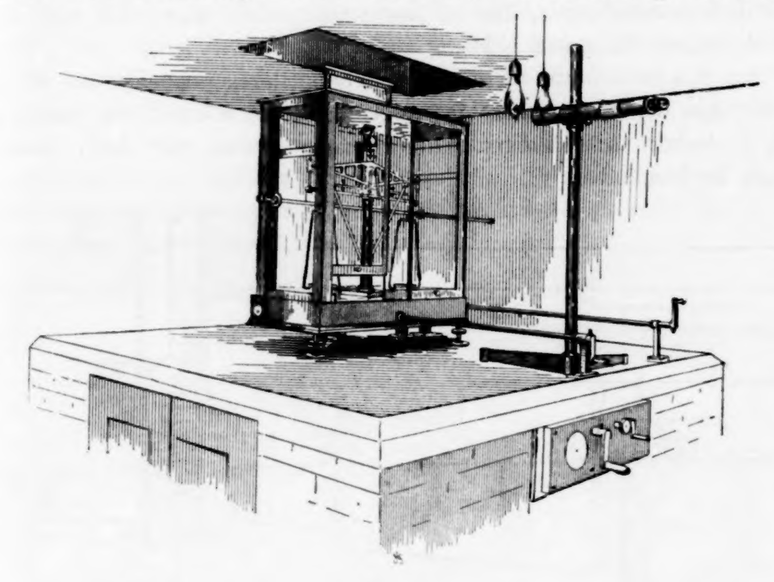


Fig. 16.
Die auf dem Behälter stehende Wage, der die Vorrichtung zur Übertragung der Gegenstände von einer Wagschale auf die andere enthält.

werden durch das Teleskop beobachtet, in dem zwei Bilder einer Skala zu sehen sind, die sich über dem Teleskop befindet (nicht gezeichnet); eins davon wird durch einen Spiegel auf dem Balken der Wage reflektiert, und das andere durch einen festen Spiegel, der genau über dem ersteren angebracht ist. Das letztere Bild dient dazu, die Stabilität von Skala und Teleskop zu prüfen.

Dicht unter der Steinplatte des Behälters sind die Handhaben für die darin befindliche Wechselvorrichtung zu sehen. Die grössere Kurbel dreht den Apparat, der die Gegenstände von einer Wagschale zur an-

dern überführt; die kleinere Kurbel hebt und senkt die Gegenstände, und der zwischen den beiden Kurbeln befindliche gerippte Knopf bewegt die Schnapper, die zur genauen Zentrierung und zur Sicherstellung des Apparates dienen. Ein Zeiger giebt die Stellung der Wechselmaschine und der verschiedenen Gegenstände zu den Wagschalen an.

Der Behälter besteht aus Backsteinen, ist 13 dcm hoch und hat im Innern 12 dcm im Quadrat. An einer Seite befinden sich Doppelthüren; der Raum zwischen denselben hätte nach Belieben mit Säcken voll von nichtleitendem Material ausgefüllt werden können, doch wurde dieses nicht für nötig befunden. Die ganze Innenseite des Behälters war mit Zinkblech ausgeschlagen, das so aneinandergelötet war, dass nur die erforderlichen Öffnungen blieben.

An die Steinplatte dicht unter der mittleren Schneide der Wage ist die Axe der Wechselmaschine angebracht, um die sich ein 6armiger Träger dreht. Alle übrigen Vorrichtungen dienen nur dazu, diesen Träger zu handhaben.

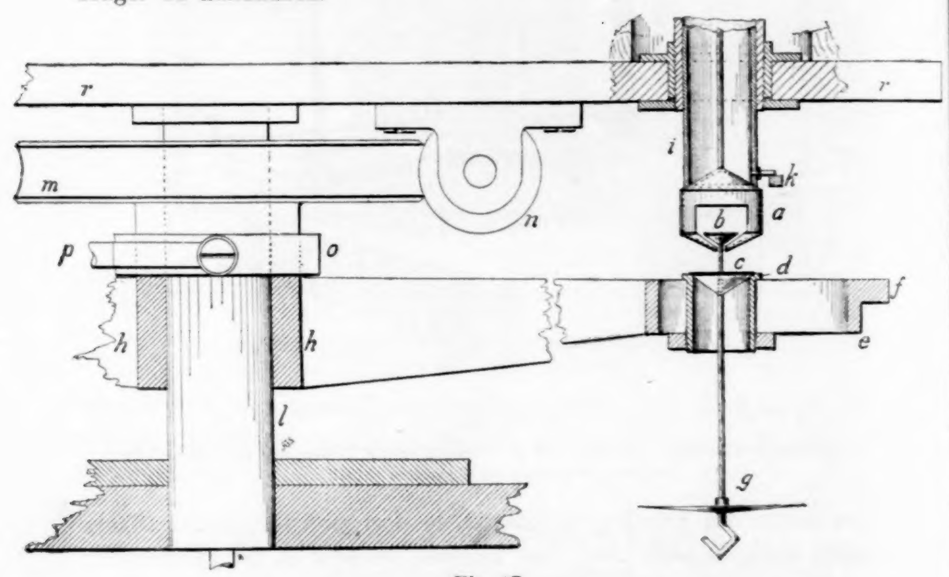


Fig. 17.
Ein Arm des drehbaren Trägers, gehoben, mit freischwebendem Haken.

Die an diesem Träger angebrachten Haken müssen in ununterbrochener Drehung durch die an den Wagschalen befindlichen Haken gehen. Fig. 17 und 18 geben ein genaues Bild dieser Haken, von denen einer bei *a* zu sehen ist. Er besteht aus zwei hohlen Kegeln von ungefähr 2·5 cm Durchmesser, die durch einen etwa 1·5 cm langen Cylinder

verbunden sind. Der untere hohle Kegel hat einen 4 mm weiten Durchschnitt senkrecht zur Papierebene, und der Cylinder ist in der angegebenen Weise ausgeschnitten. Der untere Haken *b* ist ein kleiner Kegel, der an den kurzen Stab *bg* angebracht ist, welcher noch den grösseren Kegel *c* trägt. *d* ist ein hohler Kegel, der auf dem Träger ruht, welcher auch das System *bcg* trägt, wenn es nicht am Haken *a* aufgehängt ist. Wenn der Träger, dessen Mittelpunkt und dessen einer Arm bei *ehh* gezeichnet sind, wie in Fig. 7 gehoben ist, so schwebt der Haken *b* ganz frei in *a*, so dass *eh* gedreht werden kann. Wird *eh*, wenn es in der richtigen Stellung ist, gesenkt, so liegt *b* auf *a* auf, und *d* senkt sich um etwa 2·5 cm, so dass *abcg* ganz frei sind. Damit *a* und *b* sich richtig vereinigen, muss *a*, wenn es *b* nicht stützt, immer in fester Stellung gehalten werden; zu diesem Zweck ist die Röhre *i*, die unten in einen hohlen Kegel endigt, wie die Figur es zeigt, angebracht. Immer, wenn *eh* gesenkt wird, hebt sich *k* und daher auch *i*, und die Röhre nimmt die Stellung ein, wie in Fig 18; *a* und *c* sind daher durch eine einzige Bewegung der Griffe in Fig. 16 entweder beide gehalten oder beide frei.

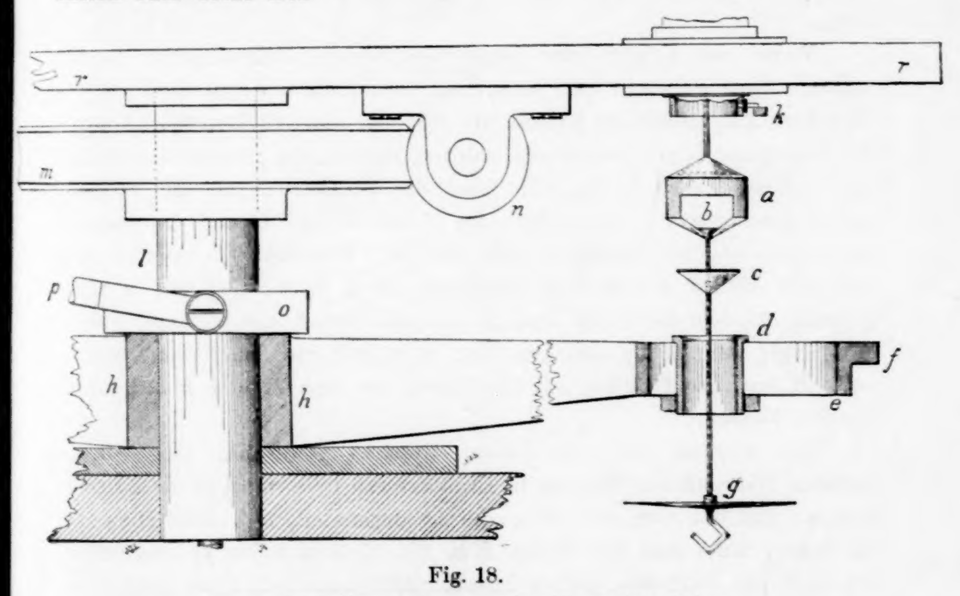


Fig. 18.
Ein Arm des drehbaren Trägers, gesenkt, mit vereinigten Haken.

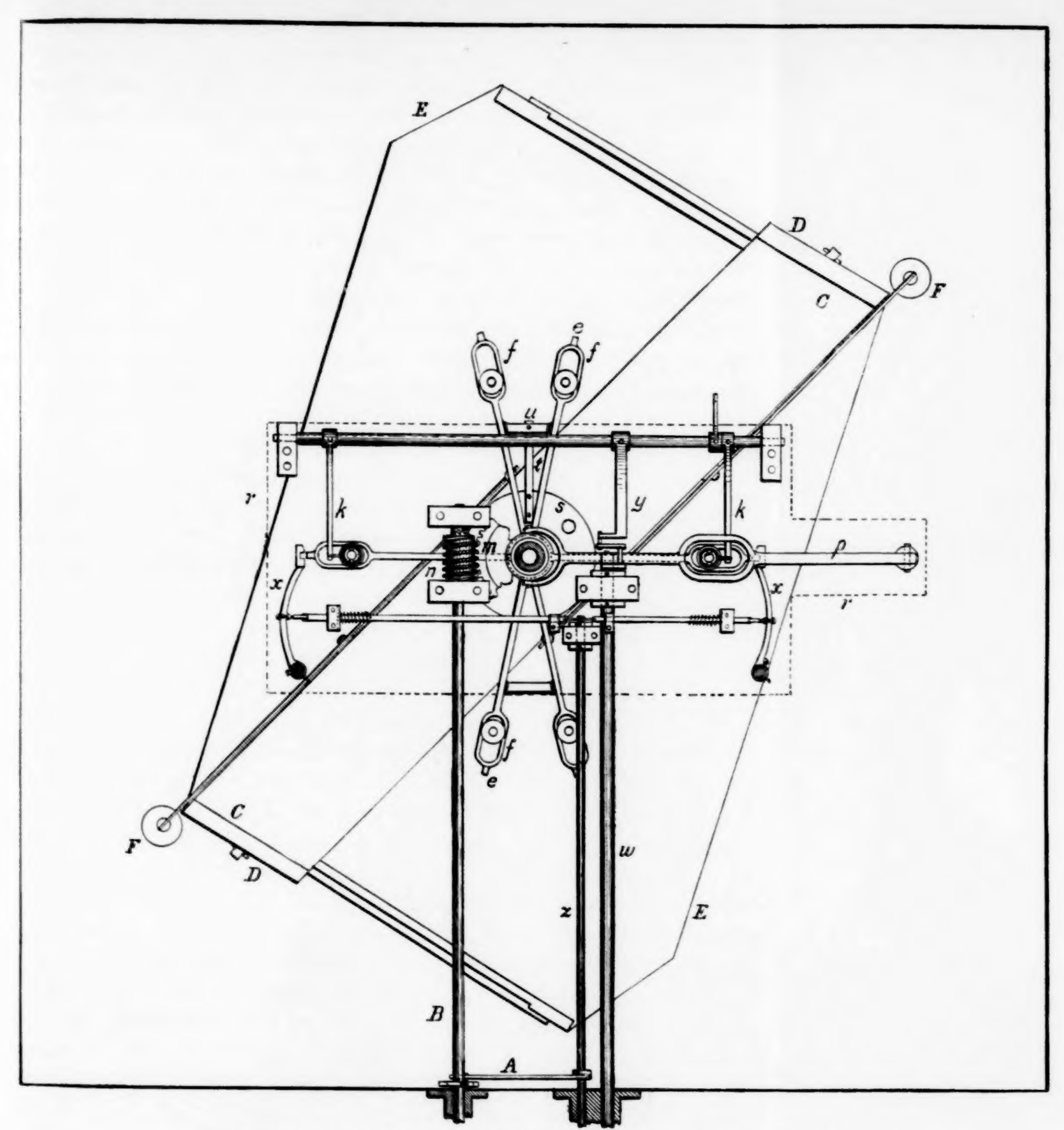
Der Träger *eh* bewegt sich senkrecht auf *l*. An *eh* ist ein Kragen *o* angebracht, der sich nicht mit dreht und der durch den Hebel *p* senkrecht bewegt wird. *eh* dreht sich aber mit dem Mantel *l* und die Be-

wegung von beiden wird durch die Schraube *n* und die Schraubensteuerung *m*, die an *l* befestigt ist, bewirkt. Durch die Drehung von *m* und die Bewegung von *p* kann jeder der sechs Haken *b* in jede beliebige Stellung gebracht werden. Der Mantel *l* dreht sich auf einem Stift, der in die Platte *r r* eingeschroben ist.

Fig. 19 ist ein Plan der Wechselmaschine, von oben gesehen; die Steinplatte muss man sich entfernt denken und die Platte *r r*, durch die der Apparat an die Steinplatte angebracht ist, ist nur durch eine punktierte Linie angedeutet. Die Schraubensteuerung ist auch fortgelassen, um die darunter liegenden Teile darstellen zu können. Im Mittelpunkt des Planes ist der ausgehöhlte Stift zu sehen, der in die Platte *r r* geschroben ist. Schraube und Steuerung sind bei *m n* zu sehen. Das untere Ende des Mantels ist in die Scheibe *s* eingelassen; an diese ist der Arm *t* befestigt, der an seinem Ende den Knopf *u* trägt, durch den man den Träger sich mit Mantel und Schraubensteuerung drehen lässt; *p* ist der Hebel, durch den *e h* gehoben oder gesenkt wird. Er wird durch eine Kurbel an der Stange *w* bewegt, die auch den Arm *y* bewegt, der seinerseits die Arme *k k* nacheinander in Bewegung setzt.

Wenn der Träger zwei gegenüberstehende Haken genau in die richtige Lage gebracht hat, so greifen zwei Zacken *e e* in zwei in den Drückern *x x* befindliche Einschnitte ein, und die Drücker, welche durch die Bewegung von *z* freigemacht werden, sichern die genaue Centrierung der tieferen Haken *b*, Fig. 17. Sind die Drücker durch die Drehung von *z* geschlossen, so fasst der Arm *A* die Stange *B* und ein anderer Arm am Ende der Stange *z* giebt *w* frei. Während *ff* gesenkt wird und die Haken *a* und *b* in Berührung sind, können *B* und *n* nicht gedreht werden, denn der Arm *A* ist auch durch die Drehung von *w* festgelegt; wenn *w ff* gehoben hat, ist *z* frei und kann dann seinerseits *B* und die Drücker *x x* frei legen, so dass *B* und *m n* gedreht werden können.

Die meisten der mit diesem Apparat gewogenen Gegenstände mussten während der Wägung in Exsikkatoren bleiben. Um diese Exsikkatoren mit den Gegenständen, die sie enthielten, sich herumbewegen zu lassen, muss man die Platte *EE*, die 11 dcm unter *ff* angebracht ist, sich mit letzterem drehen lassen. *EE* ruht auf einer Angel, die direkt unter der Mitte von *ff* am Boden des Behälters angebracht ist. An der Unterseite der Scheibe *s* ist das Brett *CC* befestigt, das mit *EE* durch zwei Seitenbretter verbunden ist, die bei *DD* im Querschnitt zu sehen sind.



(E. W. Morley.) Fig. 19: Zeichnung der Wechselvorrichtung.

stelle
geste
ee, I
EE

Balle
mitt
Rau
dan
Umf
Vers
für
durc
in
Geg

wer
in d
app
App
sieh
obe
klei
den
wer
zwe
get
wa

nic
Ge
Ve
die
wa
tie
bis
wa
ma
he

Will man zu gleicher Zeit zwei Paar Ballons auf den Apparat stellen, so wird der Exsikkator mit dem ersten Paar auf die Platte *EE* gestellt und die Ballons vermittelst langer Drähte an die Haken bei *ee*, Fig. 19, gehängt (dieser Arm hätte parallel der längeren Seite von *EE* gezeichnet werden müssen. Siehe Beilage.)

Quer über diesen Exsikkator wird dann der andere gestellt, dessen Ballons an die Haken nahe bei den Drückern *xx* gehängt werden. Der mittlere Teil dieses oberen Exsikkators muss etwas schmal sein, um Raum für die Drähte des unteren Ballons zu lassen. Ausserdem ist dann noch Platz für ein drittes Paar Gegenstände von nicht grossem Umfang vorhanden, wie z. B. für die Röhre mit Palladium, die bei den Versuchen mit Wasserstoff erwähnt werden wird. Da es gewöhnlich für gut befunden wurde, die Gegenstände vierundzwanzig Stunden hindurch an der Wage zu lassen, so war es eine grosse Annehmlichkeit, in der für eine Wägung erforderlichen Zeit mit Leichtigkeit drei Gegenstände wägen zu können.

In die Exsikkatoren musste von aussen her trockene Luft gebracht werden. Um diesen Strom auch zu unterhalten, während die Ballons in dem Behälter der Wage waren, wurde er durch die Axe des Wechselapparates hereingeleitet. Zu diesem Zweck war der Stift, auf dem der Apparat sich drehte, hohl gemacht, wie man in der Mitte des Planes sieht, und der Schlauch, der die trockene Luft zuführte, war an das obere Ende dieser Röhre angebracht. Letztere endete unten in einem kleinen Raum, der sich mit dem Träger drehte und mit dem die zu den Exsikkatoren führenden Gummischläuche in Verbindung gebracht werden konnten. Die Luft war durch ein hydraulisches Gebläse durch zwei Flaschen, die zur Hälfte mit reiner Schwefelsäure gefüllt waren, getrieben worden. Nachdem sie durch die Säure hindurchgegangen war, wurde sie durch eine lange Säule von Watte filtriert.

Selbst wenn die Vorrichtung langsam gedreht wurde, war es doch nicht leicht, Schwankungen der von dem Wechselapparat getragenen Gegenstände zu vermeiden. Es wurde daher eine Vorrichtung zur Vermeidung dieser Schwankungen erdacht. Die Haken *aa* wurden an die Wagschalen mit Stäben gehängt, die von Messingröhren umgeben waren, auf denen die Schalen der Rüprechtwage ruhten, wenn sie arritiert war. Auf diesen Stäben glitten zwei Messingscheiben frei herab bis zu zwei Nadeln, die diese Bewegung hemmten. In den Röhren waren perforierte mit Sammet überzogene Scheiben angebracht. Liess man die Röhren, die die Scheiben und die Wagenhemmung trugen, 6 mm herab, so ruhten die gleitenden Scheiben noch auf dem Sammet. Die

Wagschalen wurden in diesem Augenblick von der Hemmung freigemacht; die Schwankungen der Schalen und der aufgehängten Gewichte hörten durch die Reibung zwischen den Scheiben und dem Sammet sofort auf. Liess man die Wagenhemmungen noch weitere 3·5 cm herab, so schwebten die Scheiben vollkommen frei.

Dieser Apparat zum Wägen durch Umwechseln wurde zuerst mit der von Becker gemachten Wage benutzt, doch war damals die Vorrichtung zur Hemmung der Schwankungen eine andere. Als die Rüprechtwage an Stelle der Beckerschen benutzt wurde, machte es die Verschiedenheit der Wagenhemmung nötig, den Apparat abzuändern, ehe er zu diesem Zweck benutzt wurde, und die Entfernung der Haken *a* und *b* von der Axe der Vorrichtung neu einzustellen, um dem kürzeren Balken der neuen Wage Rechnung zu tragen. *FF* sind Gegengewichte für das Gewicht der Träger und der daran befestigten Gegenstände.

26. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Wägung durch Umwechseln.

Alle Wägungen dieser Bestimmungsreihe wurden nach der Gaussschen Wechselmethode gemacht. Der Ballon mit dem Sauerstoff wurde an die eine der Hilfsschalen des Wechselapparates gehängt und sein Gegengewicht an den entgegengesetzten Haken. Auf die Hilfsschalen wurden an der Seite, an der die Ballons aufgehängt waren (nicht auf die Schalen der Wage selbst), soviel Gewichte gelegt, dass das Gleichgewicht annähernd hergestellt wurde. Ausser bei zwei Fällen wurden hierbei kleinere Gewichte als 10 Milligramm nicht benutzt; da die Gewichte bis zum Schluss der ganzen Wägung der Beobachtung entzogen waren, hätte das Herabfallen eines kleinen Gewichtes beim Schliessen der Thüren des Behälters nicht sofort bemerkt werden können, und es war dann die Frage, ob es beim Schliessen der Thüre beim Beginn der Wägung herabgefallen war oder am Schluss derselben. Fiel jedoch ein Gewicht von 10 Milligramm oder mehr herab, so konnte darüber kein Zweifel sein.

Der Ballon mit seinen Gewichten, der zur Linken des Beobachters war, wurde durch Handhabung der in Fig. 16 gezeichneten Griffe an die Schalen der Wage selbst gehängt. Der Balken der Wage wurde dann freigemacht, und die erforderlichen kleineren Gewichte als 10 Milligramm wurden je nach den Anzeigen auf der einen oder anderen Seite zugefügt. Die Wage wurde dann arretiert und der Strom trockener Luft durch die Axe der Vorrichtung in den Exsikkator eingeführt. Nach genügender Pause wurde die Wage wieder freigemacht und drei

Ausschläge verzeichnet; dann wurde der Ballon vermittelst der Wechselvorrichtung zur Rechten des Beobachters überführt, dort an die Schale gehängt und die Schwingungen gehemmt. Die kleinen auf der Wagschale befindlichen Gewichte wurden mit der Hand auf die entgegengesetzte Schale gebracht und dann die Ausschläge verzeichnet. Das Mittel der scheinbaren in beiden Stellungen erforderlichen Gewichte ergiebt die Differenz zwischen dem Gewicht des Ballons und seines Gegengewichts, wie es auch eine einzelne Beobachtung ergeben kann. Im allgemeinen wird es jedoch nicht die wahre Differenz sein.

Man wird gesehen haben, dass Luftströme, die ausserhalb des Behälters entstehen, nur wenig störenden Einfluss auf die Wage haben können. Die Öffnungen der Exsikkatoren sind klein und liegen in gleicher Höhe. Ein Luftstrom kann daher unmöglich an der Spitze in den Exsikkator eintreten, ihn am Boden wieder verlassen und dabei den Ballon streifen. Wird die gesamte Luft des kleinen Zimmers, in dem sich der Behälter befindet, weniger dicht, so wird die ganze Luftmasse des Behälters durch irgend eine Öffnung am Boden desselben an der Ausströmung teilnehmen; doch ist die Bewegung nicht auf einen einzelnen Teil des Exsikkators beschränkt.

Entstehen aber Konvektionsströme in dem Behälter, so werden sie höchst wahrscheinlich in den Exsikkator eintreten, wenn dieser nicht eine gewisse symmetrische Stellung zu ihnen hat; und entstehen im Exsikkator selbst Konvektionsströme, so ist es noch wahrscheinlicher, dass sie die Wage, an der die Ballons aufgehängt sind, stören werden.

Nehmen wir für den Augenblick an, dass die Temperaturverteilung im Behälter derart ist, dass Ströme entstehen; ein nach unten gerichteter Strom kann leicht in den Exsikkator eintreten und die Ballons treffen. Es werden auch innerhalb des Exsikkators in gleicher Richtung Ströme entstehen, da die darin auftretenden Temperaturverschiedenheiten in derselben Richtung liegen werden, wie die der Wände des Behälters. Nehmen wir an, der Ballon zur Linken erschiene zu schwer. Wird dann die Stellung der Ballons gewechselt, so wird die Wirkung der in den Exsikkator eintretenden Ströme gleichfalls umgewechselt, die in den Exsikkatoren vorhandenen Ströme werden aber noch einige Zeit fortdauern und den Ballon zur Rechten zu schwer erscheinen lassen. Diese Ströme lassen daher den Ballon in beiden Stellungen zu schwer erscheinen.

Wie man beobachtet hat, sind die innerhalb der Exsikkatoren entstandenen Konvektionsstöme insofern die bei weitem wichtigern, als die während der Wägungen thatsächlich beobachtete Einwirkung einzig

und allein ihnen zuzuschreiben ist. Zeigt sich die Wirkung von Strömen, die von aussen in den Exsikkator eintreten, so ist das Gleichgewicht der Wage so inkonstant, dass die Wägungen aufgeschoben werden müssen. Dies war jedoch nur selten der Fall.

Glücklicherweise ist die Wirkung der im Exsikkator entstandenen Ströme leicht zu eliminieren. Wartet man, bis man annehmen kann, dass eine neue konstante Temperaturbedingung erreicht ist, etwa eine halbe Stunde, und wägt dann wieder vermittelst Umwechselns, so werden die in den Exsikkatoren entstandenen Konvektionsströme auf die anscheinende Gewichtsdifferenz der beiden Ballons eine entgegengesetzte Wirkung haben, wie bei der ersten Wägung. Haben sich die Temperaturbedingungen nicht wesentlich geändert, und ist die auf den Vorgang verwendete Zeit ziemlich dieselbe, so werden die beiden entgegengesetzten Wirkungen auch von annähernd gleicher Grösse sein und für das Mittel beinahe verschwinden. Das Mittel zweier innerhalb einer halben oder ganzen Stunde aufeinanderfolgenden Wechselwägungen müsste daher ziemlich genau die wahre Gewichtsdifferenz zwischen dem Ballon und seinem Gegengewicht ergeben.

Dass dieses der Fall ist, zeigen viele Aufzeichnungen in meinen Büchern. Ich gebe hier eine derselben, bei der die einander gegenübergestellten Ballons beide zugeschmolzen waren, so dass die wahre Gewichtsdifferenz konstant war. Die Volumina waren auf beiden Seiten der Wage gleich und zwar 15·77 Liter.

Tabelle zur Veranschaulichung der Eliminierung der Wirkung von Luftströmen.

Datum	Stunde	Scheinbares Gewicht in g	Mittel
29. April	11 45 vorm.	41·81888	
	12 45 nachm.	41·81916	41·81902
	1 45 „	41·81894	41·81905
	5 „	41·81913	41·81904
30. April	9 40 vorm.	41·81892	41·81903
	10 05 „	41·81913	41·81903
	12 45 nachm.	41·81893	41·81903

Man sieht, dass, obgleich aufeinanderfolgende Wägungen um $^2/_{10}$ oder $^3/_{10}$ mgr differieren, die Mittel zweier aufeinanderfolgender Wägungen doch so gut übereinstimmen, wie man nur wünschen kann.

27. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Änderung der Ballonoberflächen.

In dieser Versuchsreihe wurden die Oberflächen der Ballons während der Gewichtsbestimmung des leeren und des mit Sauerstoff gefüllten

Ballons nicht berührt. In einem Fall wurden sieben Versuche nacheinander gemacht, ohne dass der Ballon berührt wurde. Gewöhnlich veränderte irgend ein geringfügiger Zwischenfall oder die Notwendigkeit, die Einschmierung des Hahnes zu erneuern, das Gewicht des Ballons oder seines Gegengewichtes; in der soeben erwähnten Reihe von sieben Bestimmungen wurde die Gewichtsdifferenz zwischen Ballon und Gegengewicht dreimal bestimmt und die Übereinstimmung gut gefunden.

Obgleich eine Änderung der Oberfläche des Ballons oder seines Gegenwichtes in dieser Versuchsreihe nicht zu befürchten war, wurde es doch der Mühe für wert gehalten, den Betrag der Änderung zu bestimmen, die bei einer notwendigen Reinigung erwartet werden konnte. Um Fehler infolge von Veränderung in der Einschmierung oder infolge eines Lecks zu eliminieren, wurden zugeschmolzene Ballons benutzt. Einem derselben war ein gleichfalls zugeschmolzenes Fläschchen beigegeben, um die Volumina an den beiden Wagschalen gleich zu machen; jedes Volum betrug 15·7667 Liter.

Die Ballons hatten ein Jahr lang in dem Wägezimmer gestanden. Zu dem ersten Versuch wurden beide durch Anhauchen angefeuchtet und mit einem trockenen Tuch abgewischt. Ihre Gewichtsdifferenz wurde bestimmt, als sie in dem Exsikkator hingen; sie betrug 41.8190 gr.

Einer der Ballons wurde danach mit destilliertem Wasser gewaschen und sogleich trocken gerieben und wieder in den Exsikkator gestellt; dieses war am 30. April um 12.40 nachmittags. Dann wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Datum	Stunde	Gewicht in g
30. April	5 30 nachm.	41·8167
1. Mai	12 15 „	41·8167
2. Mai	8 30 vorm.	41·8168
3. Mai	11 00 „	41·8167
4. Mai	8 40 „	41·8167
7. Mai	5 00 nachm.	41·8173

Das Mittel ist 41·8168; so hatte der gewaschene Ballon 2·2 mgr verloren.

Am 11. Mai wurde derselbe Ballon wieder gewaschen und sein Gegengewicht nur einfach abgewischt, wie zuvor; beide wurden um 9 30 vormittags in trockene Luft gestellt. Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

Datum	Stunde	Gewicht in g
11. Mai	2 30 nachm.	41·8176
11. Mai	6 00 „	41·8172
12. Mai	11 45 vorm	41·8172

Datum	Stunde	Gewicht in g
12. Mai	2 15 nachm.	41·8171
12. Mai	6 00 „	41·8169
13. Mai	9 00 vorm.	41·8171
13. Mai	10 00 „	41·8171
13. Mai	2 40 nachm.	41·8172
14. Mai	12 00 mittags	41·8173

Das Mittel ist 41·8172; so dass der Ballon durch die zweite Waschung bald nach der ersten nicht mehr an Gewicht verloren hatte.

Am 14. Mai wurde derselbe Ballon durch sanftes Reiben mit pulverisiertem Bimsstein und destilliertem Wasser gewaschen. Er wurde dann abgewischt, durch die Flamme einer Bunsenlampe geführt und um 5 Uhr nachmittags in den Exsikkator gestellt. Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

Datum	Stunde	Gewicht in g
15. Mai	5 30 nachm.	41·8175
16. Mai	8 30 vorm.	41·8175
16. Mai	11 45 „	41·8174
16. Mai	5 50 nachm.	41·8175
17. Mai	9 00 vorm.	41·8173
17. Mai	11 15 „	41·8175
17. Mai	7 20 nachm.	41·8175
		Das Mittel ist 41·8175

Am 18. Mai wurde derselbe Ballon um 9 Uhr vormittags mit Bimsstein gewaschen und dabei tüchtig gerieben; er wurde dann abgewischt und um 12.30 nachm. in den Exsikkator gestellt. Folgende Wägungen wurden gemacht:

Datum	Stunde	Gewicht in g
18. Mai	4 30 nachm.	41·8173
18. Mai	5 40 „	41·8155
19. Mai	2 30 „	41·8159
19. Mai	7 30 „	41·8159
20. Mai	11 00 vorm.	41·8159

Augenscheinlich war die erste Wägung zu schnell vorgenommen. Das Mittel der anderen ist 41·8158 gr.

Die Wägung nach dem ersten Waschen zeigt den bekannten Stoffverlust, der durch die lösende Wirkung des Wassers hervorgerufen wird, wenn Glas eine lange Zeit hindurch der zersetzenden Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen war. Die nächste Wägung zeigt, dass eine zweite Waschung bald nach der ersten eine viel geringere lösende Wirkung hat; die vom 15. Mai zeigt, dass ein sanftes Reiben mit pulverisiertem Bimsstein von einer bereits gut gewaschenen Oberfläche nichts mehr entfernt.

Wäre es zulässig, aus diesem Anwachsen von 41·8168 zu 41·8175 gr einen Schluss zu ziehen, so könnte man folgern, dass wiederholtes Reiben des zweiten Ballons einen gleichen Verlust herbeiführte, wie das erste Waschen; doch ist dieser Schluss zu unsicher.

28. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Verhütung von Undichtigkeiten bei den entleerten Ballons.

Da bei einer Wage von so befriedigender Konstanz jede Wägung nur wenige Mal wiederholt zu werden brauchte, hätte man sich vielleicht auf die an die Ballons geschmolzenen Hähne verlassen können. Da jedoch die Anordnung, die bei den entleerten Ballons jegliche Undichtigkeit der Hähne vollständig verhindert, durchaus keine Schwierigkeiten macht, so wurde sie bei dieser Bestimmungsweise durchweg angewandt.

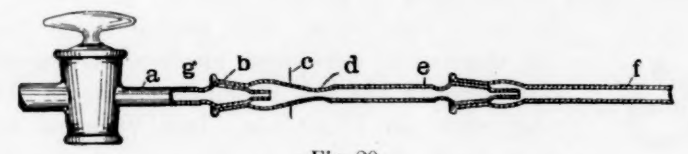


Fig. 20.
Methode zur Verhinderung von Undichtigkeit der entleerten Ballons.

Bei *g*, Fig. 20, ist das eingeschliffene Verbindungsglied des Hahnes, wodurch der Ballon immer mit dem übrigen Apparat verbunden wird. Das Stück *bd*, das auf *g* passt, wird bei *c* zu einem kleinen Durchmesser verengt (die Röhre hätte bei *c* so gezeichnet sein müssen, wie bei *d*), und hier eine Marke eingeätzt; das Stück wird dann mit dem Hahn verbunden und das Volum zwischen dieser Marke und dem Schlüssel des Hahnes durch Füllen aus einer Bürette bestimmt. Dies geschah ein für alle Male. Sollte der Ballon entleert werden, so wurde dieses Glied an *de* geschmolzen und bei *d* zu einem kleinen Durchmesser ausgezogen, um nach der Entleerung zum Abschmelzen bereit zu sein, und das Volum zwischen der Marke *c* und dem Punkt *d* durch Füllen mit Wasser und durch Wägen bestimmt. Waren die beiden Verbindungen fertiggestellt, so wurde *b* erwärmt und innen mit Wachs bekleidet, um auf *g* aufgekittet werden zu können. Darauf wurden beide Verbindungen mit diesem Wachs sorgfältig vermittelst Umwechselns gewogen, *b* erwärmt und mit dem Hahn des Ballons verbunden. An *e* wurde das entsprechende eingeschliffene Glied *f* angeschlossen und dieses an die Luftpumpe geschmolzen. War die Entleerung beendet, so wurde *d* zugeschmolzen und der abgeschmolzene Teil von *f* abgenommen, ge-

reinigt und mit dem Ballon auf die Wage gelegt. Aus dem Gewicht des dem Ballon beigelegten Glases und dem Volum zwischen dem Schlüssel des Hahnes und dem Punkte *d* wird das dem Ballon zugefügte Volum berechnet. Das Gewicht des beigegebenen Glases kennt man aus der vorhergegangenen Wägung; es ersetzt natürlich eine gewisse Menge von Messing- und Platingewichten, die andernfalls nötig gewesen wären. Die Art, in welcher die Hinzufügung dieses Volums geschah, wird im nächsten Paragraphen beschrieben werden.

29. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Korrektion der Volumdifferenzen.

Bei allen Versuchen dieser Reihe wurden die Volumina, die an den beiden Wagschalen angehängt wurden, zu jeder Wägung gleich gemacht. Zu diesem Zweck wurden etwa 60 kleine Fläschchen hergestellt, von 1 bis zu 10 ccm Inhalt. Alle wurden durch Belasten mit Quecksilber annähernd im Gewicht abgeglichen, zugeschmolzen und mit Platinhaken versehen. Fig. 21 zeigt solch ein Fläschchen. Ihre Volumina wurden dann durch hydrostatische Wägungen bestimmt und auf ihnen durch Einätzen verzeichnet, wonach sie vollständig gleich im Gewicht, in Bezug auf den leeren Raum, gemacht wurden. Dies geschah vermittelst einer Probierwage, deren Nadel sich für eine Differenz von 1 mg um 50 Teilstriche bewegte; die Dichte der Luft und die Fehler der angewandten Gewichte wurden in Rechnung gezogen.



Fig. 21.
Kleine Flasche zur Abgleichung der Volumina.

War die Volumdifferenz zweier Massen, die einander gegenübergestellt werden sollten, bestimmt, so wurden zwei der kleinen Fläschchen gewählt, deren Volumdifferenz derjenigen der zu wägenden Massen gleich war; fügte man die kleinere Flasche zu dem grösseren Volum und umgekehrt, so wurden die Volumina gleich. Diese Fläschchen waren durch wiederholte Bestimmungen so genau gleich gemacht in Bezug auf das Gewicht im leeren Raum, dass es nicht nötig war, ihr Gewicht oder die minimale Differenz ihrer Gewichte in Rechnung zu ziehen.

Als Beispiel für die einfachste Anwendung der Abgleichungsfläschchen diene folgendes: Das Glied *bc*, Fig. 20, wog annähernd 7·77 g und hatte daher ein Volum von 3·11 ccm. Die Gewichte, die zu seiner Tarierung nötig waren, hatten ein Volum von 0·85 ccm. Fügte man zu diesen beiden Volumina zwei Fläschchen hinzu, deren Volumina 1·41 und 3·65 ccm betrugen, so hatte man an den beiden entgegengesetzten

Wagschalen die Volumina 3·11 ccm + 1·41 ccm = 4·52 ccm und 0·85 ccm + 3·65 ccm = 4·50 ccm.

Bei den entleerten Ballons ist die Zahl der hinzuzufügenden Volumina grösser, das Prinzip ist jedoch dasselbe. So hatte man z. B. bei der Wägung des Ballons Nr. 5, der entleert und so geschlossen war, wie es auf Seite 121 beschrieben ist, an den beiden Seiten der Wage folgende Volumina:

Ballon 5.		Gegengewicht 5.
Verbindung	3·11 ccm	
Raum unter der Marke *c*, Fig. 20	1·08	
Raum über der Marke *c*	0·10	
Messinggewichte	2·62	
Platingewichte	0·03	
Abgleichungsfläschchen	1·41	8·35 ccm
Summe	B_5 + 8·35	G_5 + 8·35

Da das Volum des Ballons 5, wenn derselbe entleert ist, dem seines Gegengewichtes gleich ist, $B_5 = G_5$, so sind die Volumina an den entgegengesetzten Seiten der Wage gleich, so dass das unmittelbare Resultat der Wägungen ohne Beobachtung von Temperatur und Druck und ohne Korrektionsberechnung die wahre Gewichtsdifferenz zwischen dem Ballon und seinem Gegengewicht ergiebt.

30. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Beobachtungen.

Folgende Tabelle giebt die Gewichte mit Sauerstoff gefüllter Ballons bei derselben Temperatur und demselben Druck wie Wasserstoff, der zum Vergleich benutzt wurde.

Beobachtungen mit Ballon 5.

Datum		Gewicht in g
25. Mai	gefüllt	4·3827
28. Mai	entleert	34·2284
Erneute Einschmierung		
10. Juni	gefüllt	4·7165
21. Juni	entleert	34·5512
Erneute Verbindung		
24. Juni	entleert	30·3731
25. Juni	gefüllt	0·5466
27. Juni	„	0·5482
29. Juni	„	0·5473
1. Juli	„	0·5441
1. Juli	entleert	30·3735
31. Oktober	„	30·3734

Datum		Gewicht in g
7. November	gefüllt	0·5358
19. November	„	0·5376
4. Dezember	„	0·5394
Beobachtungen mit Ballon 3.		
20. Mai	gefüllt	0·0190
26. Mai	entleert	27·7736
Erneute Verbindung:		
27. Juni	entleert	29·8270
28. Juni	gefüllt	2·0727
30. Juni	„	2·0720
4. Juli	entleert	29·8253
Erneute Einschmierung:		
11. November	entleert	29·7385
12. November	gefüllt	1·9855
22. November	„	1·9778
Gewechseltes Gegengewicht:		
1. Dezember	gefüllt	1·6434
12. Dezember	entleert	29·3924

31. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Reduktion der Beobachtungen.

Die Gewichte des Sauerstoffs, der den gleichen Druck hat wie das Normalvolum Wasserstoff, brauchen für die gleiche Temperatur eine Korrektion infolge der Verschiedenheit der Ausdehnungskoëffizienten von Wasserstoff und Sauerstoff. Wären diese Koëffizienten gleich, so würde die bei gewöhnlichen Temperaturen beobachtete Druckgleichheit auch bei der Temperatur von schmelzendem Eis bewahrt bleiben. Da die Ausdehnung des Sauerstoffes jedoch grösser ist, als die des Wasserstoffes, so wird die bei 0° erforderliche Menge Sauerstoff grösser sein, als die bei gewöhnlichen Temperaturen erforderliche Menge. Nimmt man als Ausdehnungskoëffizienten bei konstantem Volum die Werte 0·003661 und 0·003674 an, so kann man die Korrektion für die mittlere Temperatur der ganzen Versuchsreihe, nämlich 13·5°, anwenden. Die Reduktionsformel lautet daher

$$D = \frac{w}{v} \cdot \frac{760}{736{\cdot}49} \cdot \frac{L}{l} \cdot \frac{1 + 13{\cdot}5 \times 0{\cdot}003674}{1 + 13{\cdot}5 \times 0{\cdot}003661} \cdot \frac{G_{45}}{g};$$

vermittelst dieser sind die in folgender Tabelle gegebenen Werte erhalten worden.

32. Sauerstoff nach der zweiten Methode.

Ergebnisse.

Folgende Tabelle giebt die Gewichte von Sauerstoff, der unter den gegebenen Bedingungen in den Ballons enthalten war, in Bezug auf

1 Liter Sauerstoff bei normaler Temperatur und normalem Druck, bei Meereshöhe im 45. Breitengrade.

Beobachtungen mit Ballon 5.

Nummer	Gewicht des Sauerstoffes	Dichte des Sauerstoffes
1	29·8457 g	1·42952 g
2	29·8347	1·42900
3	29·8267	1·42863
4	29·8251	1·42853
5	29·8260	1·42858
6	29·8292	1·42873
7	29·8376	1·42913
8	29·8358	1·42905
9	29·8340	1·42896

Beobachtungen mit Ballon 3.

Nummer	Gewicht des Sauerstoffes	Dichte des Sauerstoffes
1	27·7546	1·42880
2	27·7553	1·42874
3	27·7542	1·42878
4	27·7530	1·42872
5	27·7507	1·42859
6	27·7490	1·42851

Vergrössert man das Mittel um $^1/_{30000}$ [1]), so erhält man

$$D = 1{\cdot}42887\,\mathrm{g} \pm 0{\cdot}000048.$$

33. Sauerstoff nach der dritten Methode.

In einer dritten Bestimmungsreihe über die Dichte des Sauerstoffes wurden die Ballons während des Füllens mit Gas mit schmelzendem Eis umgeben und der Druck durch Verbindung des Ballons mit dem Syphonbarometer gemessen. Die Ballonoberfläche war daher der Berührung mit Wasser ausgesetzt; da der Ballon schon in das Eis eingestellt wurde, ehe die Verbindungsröhren entleert waren, und er selbst mit Sauerstoff gefüllt wurde, so wurde diese Berührung etwas in die Länge gezogen. Ein Gewichtswechsel des Ballons war daher unvermeidlich, weswegen es geeignet erschien, das Gewicht des mit Sauerstoff gefüllten Ballons zu bestimmen, ihn dann zu entleeren und das Gewicht des leeren Ballons zu bestimmen; die Differenz beider Wägungen wurde als das Gewicht des durch die Entleerung entfernten Gases angesehen. Während die Hähne in Eis lagen, versuchte man sie und ihre Einschmierung durch Gummikapseln vor der Einwirkung des Wassers zu schützen.

Das Gefäss des Barometers befand sich während dieser Bestimmungsreihe in gleicher Höhe mit dem Mittelpunkt des Ballons. Bei der

---

[1]) Siehe Fussnote, Seite 99.

Reduktion der Beobachtungen wurde die Schwerkraft in meinem Laboratorium und die Korrektion der Länge meiner Barometerskala in Rechnung gezogen.

34. Sauerstoff nach der dritten Methode.

Das Füllen der Ballons mit Sauerstoff.

Der Ballon *a*, Fig. 22, wurde in einen Cylinder *i* gestellt und mit feinzerstossenem Eis umgeben. Dieser Cylinder stand in einem grossen Behälter, *k*, der gleichfalls mit Eis gefüllt war, so dass der Ballon von allen Seiten von einer mehr als 30 cm dicken Eisschicht umgeben war. An die Verbindung *c* wurde die Röhre angebracht, die zur selbstthätigen Töplerpumpe, zum Apparat zur Erzeugung von Sauerstoff und zum

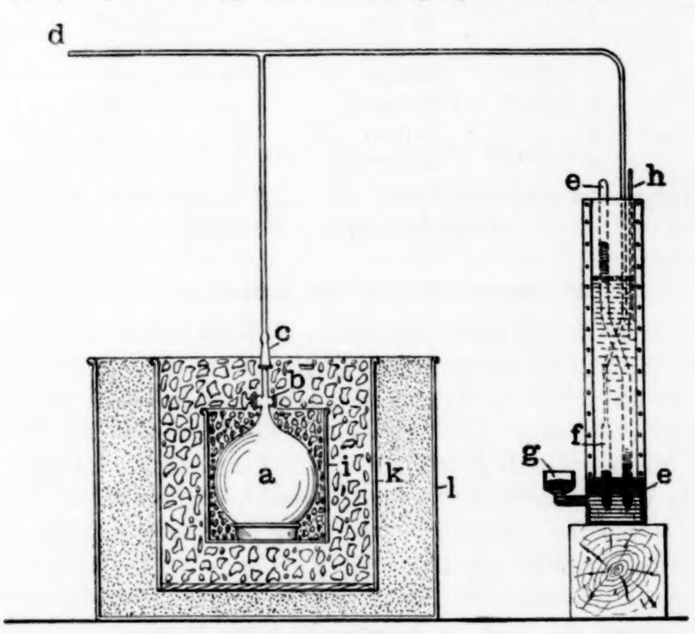


Fig. 22.
Das Füllen der Ballons mit Sauerstoff. Anwendung von Eis.

Syphonbarometer führte. Nachdem der Ballon und seine Verbindungen entleert waren und das Vakuum gemessen war, wurde die Pumpe durch einen Hahn abgeschlossen und der Sauerstoff zugelassen, bis der erwünschte Druck erreicht war, und danach ein zweiter Hahn bei *d* geschlossen. Dann wurde der Druck des Sauerstoffes gemessen. Zu diesem Zwecke blieb der Ballon ein bis vier Stunden im Eis. Der

Hahn bei *d* brauchte nicht gegen eine wesentliche Druckdifferenz zu beiden Seiten seines Schlüssels gesichert zu sein; er diente nur dazu, während der Druckmessung den Teil des Apparates vom Ballon abzuschliessen, dessen Temperatur etwas schwankte.

Durch die Anwendung einer schmelzbaren Metallplatte an einer passenden Stelle der Röhre wurde während der Entleerung des Ballons und der Verbindungsröhren eine etwaige Undichtigkeit verhindert.

35. Sauerstoff nach der dritten Methode.

Quellen für Sauerstoff.

Bei sieben Versuchen dieser Reihe wurde der Sauerstoff aus Kaliumchlorat gewonnen; der Vorgang war in jeder Beziehung ebenso wie bei den vorherigen Reihen. Zu den andern Versuchen wurde der Sauerstoff durch Elektrolyse reiner, verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Das aus dem Voltameter entweichende Gas ging durch eine starke Kaliumhydroxydlösung, mit der es über 50 Sekunden in Berührung blieb; dann ging es über erhitztes Kupferoxyd und durch Trockenröhren, die mit Calciumchlorid, pulverisiertem Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd gefüllt waren, und von denen jede 1 m lang war und $2^1/_2$ cm im Durchmesser hatte. Alle waren aneinander geschmolzen, nur die Röhre aus unschmelzbarem Glas, die das Kupferoxyd enthielt, war mit dem weichen Glas des übrigen Apparates durch eingeschliffene Verbindungsstücke verbunden, die mit Paraffin gasdicht gemacht wurden. Der aus der letzten Trockenröhre kommende, reine, trockene Sauerstoff ging durch ein Manometer, das seinen Druck anzeigte, und dann zu einem Hahn, der diesen Teil des Apparates von dem andern trennte, in dem der Druck so lange geringer war, bis das Füllen des Ballons mit Sauerstoff beendet war. Auf der andern Seite des Hahnes schloss ein schmelzbares Metallplättchen die zum Ballon führende Röhre so lange ab, bis die Entleerung vollständig war. Die Röhre zwischen diesem Hahn und der Metallplatte wurde vermittelst einer anderen Pumpe entleert und danach die zu dieser Pumpe führende Röhre abgeschmolzen. War die erforderliche Entleerung erhalten, so wurde diese Platte entfernt und die Zufuhr von Sauerstoff zum Ballon durch einen Hahn geregelt. Das Manometer, das den Gasdruck im Voltameter anzeigte, hatte eine so lange Verbindungsröhre, überdies wurde der Sauerstoff so oft daraus ausgeblasen, dass es unmöglich schien, dass sich Quecksilberdämpfe dem Gasstrom auf seinem Wege zum Ballon hätten beimischen können.

36. Sauerstoff nach der dritten Methode.

Druckmessung.

Das Messen des Druckes geschah in dieser Reihe ebenso wie in der ersten, bis auf eine Sache. Bei der ersten Reihe wurde ein Manobarometer, wie Regnault es genannt hat, benutzt, mit bekanntem Röhrenverhältnis. Im vorliegenden Falle wurde jedoch ein Syphonbarometer verwandt, wie Fig. 22 es zeigt. In einem Behälter stehen 2 Röhren *e* und *f*, von denen die eine mit dem Ballon in Verbindung steht und die andere durch Sieden im Vakuum mit Quecksilber gefüllt ist. Der obere Teil von *e* und die Röhre *f* befinden sich in derselben Senkrechten. Die Meniskusdifferenz, die den Druck des Sauerstoffes im Ballon misst, kann vermittelst einer Skala, die mit den beiden Röhren in Verbindung steht und mit einem geeigneten optischen Instrument betrachtet wird, genau und leicht gemessen werden.

37. Sauerstoff nach der dritten Methode.

Das Wägen der Ballons.

Nachdem die Ballons gewaschen und abgetrocknet waren, wurden sie mit ihren Gegengewichten in Exsikkatoren in den Behälter unterhalb der Wage gehängt. Da die Ballons in dieser Reihe nicht dauernd in den Exsikkatoren standen, brauchten letztere nur Kasten aus Blech zu sein, mit einem durchlöcherten Deckel, um die Ballons an die Wage hängen zu können. Die Ballons wurden in einen dieser Exsikkatoren gestellt, der Deckel darauf gesetzt, der Kasten auf die drehbare Platte des Wechselapparates der Wage passend hingestellt und die Drähte der Ballons an die Hilfswagschalen der Wechselvorrichtung gehängt. Am Boden der Exsikkatoren wurde trockene Luft eingelassen, die sich nach allen Richtungen wagerecht ausbreitete. Dieser Strom wurde durch die Axe des Wechselapparates eingeführt und konnte daher ohne Unterbrechung fortgesetzt werden, ausser in dem Moment des Wägens.

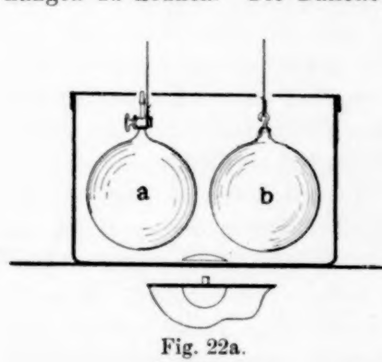


Fig. 22a.
Exsikkator.

Die an die beiden Wagschalen gehängten Volumina wurden wie in den früheren Bestimmungsreihen immer gleich gemacht und die Wägungen vermittelst Umwechselns genau in derselben Weise ausgeführt.

38. Sauerstoff nach der dritten Methode.

Gewicht der entleerten Ballons.

Wie schon erwähnt wurde, schien es geeignet, die Menge des im Ballon befindlichen Sauerstoffes durch die Bestimmung der Gewichtsdifferenz zwischen dem gefüllten und dem sogleich danach entleerten Ballon zu ermitteln. Bei dieser Entleerung und der darauf folgenden Wägung wurde Undichtigkeit des Hahnes durch die auf Seite 121 beschriebene Anordnung verhindert. Da jetzt die so erhaltene Tara des Ballons nur für den einen unmittelbar vorhergehenden Versuch diente, brauchte das Gewicht des in Fig. 20 gezeichneten Verbindungsstückes, das zur Verhinderung von Undichtigkeiten benutzt wurde, nicht bekannt zu sein. Dieses Verbindungsstück wurde daher zum Ansetzen an den Ballon bereit gehalten, wenn letzterer mit dem Sauerstoff gewogen werden sollte, und wurde während dieser Wägung mit dem Ballon an die Wage gebracht. Nach der Wägung wurde es an den Ballon angesetzt, die Entleerung bewerkstelligt, das Verbindungsstück zugeschmolzen und mit dem Ballon wieder gewogen. Die Differenz dieser beiden Wägungen (die Volumina an den beiden Wagschalen waren, wie gewöhnlich, gleich gemacht) gab das Gewicht des im Ballon befindlichen Sauerstoffes an.

Da sich keine Möglichkeit ergab, die auf diesem Wege gemachten Beobachtungen auf andere Weise zusammenzufassen, so genügt es, einfach die Nummer des gebrauchten Ballons, das Gewicht des Sauerstoffes und die gefundene Dichte des Sauerstoffes zu geben. Die Kapazitäten der Ballons sind bereits mitgeteilt.

39. Sauerstoff nach der dritten Methode.

Beobachtungen und Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Methode, bei der die Ballons bei der Temperatur von schmelzendem Eis mit Sauerstoff gefüllt wurden, sind folgende. Es muss erwähnt werden, dass mit Ballon 6 drei Beobachtungen vorgenommen waren. Doch stellte es sich heraus, dass bei der Volumberechnung seines Gegengewichtes ein Fehler gemacht worden war, so dass alle damit gemachten Beobachtungen einer ungewissen und schwankenden Korrektion für die Volumdifferenz des Ballons und seines Gegengewichtes unterworfen werden mussten. Diese 3 Ergebnisse sind daher fortgelassen.

Vergrössert man das Mittel um ein Dreissigtausendstel[1]), so erhält man

$$D = 1{\cdot}42917\,\text{gr} \pm 0{\cdot}000048.$$

[1]) Siehe Fussnote, Seite 99.

Sauerstoff aus Kaliumchlorat.

Versuchs-nummer	Ballon	Druck	Gewicht des Sauerstoffes	Dichte des Sauerstoffes
1	2	727·04 mm	12·0179 g	1·42920 g
2	1	746·93	12·3951	1·42860
3	2	769·76	12·7227	1·42906
4	1	773·22	12·8400	1·42957
5	1	772·22	12·8192	1·42910
6	2	778·68	12·8745	1·42930
7	2	778·04	12·8628	1·42945
		Sauerstoff durch Elektrolyse.		
8	1	774·39	12·8572	1·42932
9	2	750·12	12·3983	1·42908
10	1	769·83	12·7796	1·42910
11	8	765·35	23·7671	1·42951
12	3	761·52	28·7134	1·42933
13	9	774·98	21·9675	1·42905
14	5	772·55	31·3039	1·42914
15	7	747·88	21·6150	1·42849
16	7	754·99	21.8274	1·42894
17	7	763·80	22·0808	1·42886

40. Sauerstoff. Endergebnis für die Dichte.

Die vermittelst der verschiedenen Methoden gefundenen Werte sind folgende:

Bei Gebrauch von Thermometer und Manometer

$$D = 1{\cdot}42879 \pm 0{\cdot}000034.$$

Bei Kompensation

$$D = 1{\cdot}42887 \pm 0{\cdot}000048.$$

Bei Gebrauch von Eis und Barometer

$$D = 1{\cdot}42917 \pm 0{\cdot}000048.$$

Die Vereinigung dieser Resultate in ein schliessliches Mittel muss zum grössten Teil dem Gutachten derer überlassen bleiben, die Interesse für die Sache haben. Die wahrscheinlichen Fehler dieser 3 Mittel zeigen, dass die erste Methode doppeltes Gewicht haben müsste, was meiner Meinung nach gar nicht richtig sein würde. Diese Methode ist leichter zu handhaben, giebt jedoch geringere Sicherheit gegen konstante Fehler. So verhält es sich auch mit der zweiten. Die Handhabung der dritten Methode lässt mehr zufällige Fehler zu, doch keinen konstanten, den die andern Methoden nicht gleichfalls zuliessen, während einige vermieden werden. Ich berechne daher ein Mittel, bei dem das dritte Resultat doppeltes Gewicht hat; danach wäre

$$D_0 = 1{\cdot}42900 \pm 0{\cdot}000034.$$

(Schluss folgt im nächsten Heft.)

Ueber die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen.

Von

C. E. Linebarger[1]).

Es scheinen nur wenig Beobachtungen vorzuliegen über die Dielektrizitätskonstanten von flüssigen Gemengen, besonders von solchen Flüssigkeiten, welche dasselbe Molekulargewicht wie im Dampfzustande besitzen.

E. Cohen und L. Arons bestimmten die Dielektrizitätskonstanten

1. eines Gemisches von Anilin und Benzol,
2. dreier Gemische von Anilin und Xylol,
3. einer Mischung von Kanadabalsam und Benzol[2]),
4. von fünf Mischungen von Benzol und Äthylalkohol[3]).

Sie geben indessen nicht die Zusammensetzung ihrer Mischungen näher an, und ihre einzige Schlussfolgerung über eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung und den elektrischen Eigenschaften der Mischungen ist folgende: „Bei den ersten Zusätzen von Alkohol zum reinen Xylol änderte sich die Dielektrizitätskonstante sehr langsam".

Bouty[4]) untersuchte einige Mischungen von Alkohol und Benzol und konstatierte ebenfalls den geringen Einfluss der ersten Alkoholspuren auf die Dielektrizitätskonstante der Mischung.

Thwing[5]) bestimmte die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl von Mischungen des Wassers mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Glycerin und Essigsäure und ferner von Gemengen aus Methylalkohol und Äthylalkohol. In den Kurven, welche er mit den Dielektrizitätskonstanten als Ordinate und der Zusammensetzung der Mischungen als Abscisse erhält, findet er „Knicke" bei den Gemengen, welche Wasser als eine der Komponenten enthalten, und er schreibt daher das Auftreten dieser „Knicke" der Bildung von Hydraten aus Wasser und der anderen Komponente der Mischung zu. Die Mischungen von Methyl-

---

[1]) Nach dem englischen Manuskript des Verf. übersetzt von G. Bredig.
[2]) Wied. Ann. **28**, 465 (1886).   [3]) Wied. Ann. **33**, 23 (1888).
[4]) Compt. rend. **114**, 1421 (1892).   [5]) Diese Zeitschr. **14**, 286 (1894).

und Äthylalkohol dagegen zeigen eine stetige Kurve, ihre Dielektrizitätskonstante ist kleiner, als wie sie sich nach der Mischungsregel berechnet.

Vielleicht ist der Hauptgrund für die Spärlichkeit unserer Kenntnisse über Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten und ihrer Gemenge der Mangel an einem geeigneten Apparate gewesen, mit welchem man diese elektrische Eigenschaft in relativ kurzer Zeit und mit genügender Genauigkeit feststellen kann. Solch' ein Apparat ist aber nunmehr von Prof. Dr. Nernst erdacht und ausführlich in dieser Zeitschrift beschrieben worden[1]).

Mit diesem Apparate wurden die unten angegebenen Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten von Gemischen ausgeführt. Die gewählten Flüssigkeiten hatten keine oder nur sehr geringe Leitfähigkeit und ihre Dielektrizitätskonstanten waren kleiner als 8, so dass man den Nickelkondensator während der ganzen Arbeit anwenden konnte. Die Flüssigkeiten wurden sorgfältig gereinigt und die Mischungen genau hergestellt.

Die Bestimmungen wurden alle bei der Temperatur 20° ausgeführt. Bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstanten wurde Toluol als Normalsubstanz mit der Dielektrizitätskonstante 2·356 angenommen, und vor jeder Versuchsreihe wurde der Kondensator mit dieser Flüssigkeit geaicht, um jede kleine Veränderung des Apparates zu eliminieren.

Die Bestimmungen sind in den folgenden Tabellen verzeichnet:

Prozentgehalt der Mischung		Molekularer Prozentgehalt der Mischung		Dielektrizitätskonstante		$a-b$
				a ber.	b gef.	
Tabelle 1. Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Benzol und Äthyläther. Temperatur = 20°.						
C_6H_6	$C_4H_{10}O$	C_6H_6	$O_4H_{10}O$			
0·000	100·000	0·000	100·000		4·261	
28·576	71·424	27·502	72·498	3·687	3·884	— 0·197
56·924	43·076	55·627	44·373	3·116	3·345	— 0·229
75·691	24·309	74·709	25·291	2·738	2·810	— 0·072
100·000	0·000	100·000	0·000		2·249	
Tabelle 2. Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Benzol und Äthylacetat. Temperatur = 20°.						
C_6H_6	$C_4H_8O_2$	C_6H_6	$C_4H_8O_2$			
0·000	100·000	0·000	100·000		6·155	
15·594	84·406	17·250	82·750	5·546	5·583	— 0·037
51·404	48·596	54·403	45·597	3·930	3·807	+ 0·123
80·803	19·197	82·605	17·395	3·000	2·808	+ 0·192
100·000	0·000	100·000	0·000		2·249	

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 622 (1894).

Tabelle 3.

Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Benzol und Kohlenstofftetrachlorid.

Temperatur = 20°.

Prozentgehalt der Mischung		Molekularer Prozentgehalt der Mischung		Dielektrizitätskonstante		$a-b$
				a ber.	b gef.	
C_6H_6	CCl_4	C_6H_6	CCl_4			
0·000	100·000	0·000	100·000		2·241	
13·731	86·269	23·863	76·136	2·241	2·203	+ 0·038
40·782	59·218	57·551	42·449	2·245	2·199	+ 0·046
58·601	41·399	73·603	26·397	2·246	2·200	+ 0·046
100·000	0·000	100·000	0·000		2·249	

Tabelle 4.

Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Toluol und Äthylbenzoat.

Temperatur = 20°.

Prozentgehalt der Mischung		Molekularer Prozentgehalt der Mischung		Dielektrizitätskonstante		$a-b$
				a ber.	b gef.	
C_7H_8	$C_9H_{10}O_2$	C_7H_8	$C_9H_{10}O_2$			
0·000	100·000	0·000	100·000		4·852	
15·282	84·718	22·726	77·274	4·470	4·108	+ 0·362
47·322	52·678	59·450	40·540	3·671	3·345	+ 0·336
76·170	23·830	83·918	16·082	2·951	2·653	+ 0·298
100·000	0·000	100·000	0·000		2·356	

Tabelle 5.

Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Toluol und Terpentin.

Temperatur = 20°.

Prozentgehalt der Mischung		Molekularer Prozentgehalt der Mischung		Dielektrizitätskonstante		$a-b$
				a ber.	b gef.	
C_7H_8	$C_{10}H_{16}$	C_7H_8	$C_{10}H_{16}$			
0·000	100·000	0·000	100·000		2·158	
6·791	93·209	9·724	90·276	2·172	2·169	+ 0·003
20·654	79·346	27·464	72·536	2·200	2·157	+ 0·043
53·701	46·299	63·162	36·738	2·265	2·188	+ 0·077
75·091	24·909	89·884	10·116	2·307	2·199	+ 0·108
100·000	0·000	100·000	0·000		2·356	

Tabelle 6.

Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Toluol und Schwefelkohlenstoff.

Temperatur = 20°.

Prozentgehalt der Mischung		Molekularer Prozentgehalt der Mischung		Dielektrizitätskonstante		$a-b$
				a ber.	b gef.	
C_7H_8	CS_2	C_7H_8	CS_2			
0·000	100·000	0·000	100·000		2·579	
7·269	92·731	6·082	93·918	2·562	2·487	+ 0·073
37·992	62·008	33·605	66·395	2·494	2·422	+ 0·072
63·242	36·758	58·699	41·301	2·437	2·379	+ 0·058
100·000	0·000	100·000	0·000		2·365	

Tabelle 7.

Dielektrizitätskonstante aus Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid.

Temperatur = 20°.

Prozentgehalt der Mischung		Molekularer Prozentgehalt der Mischung		Dielektrizitätskonstante		$a-b$
				a ber.	b gef.	
CCl_4	$CHCl_3$	CCl_4	$CHCl_3$			
0·000	100·000	0·000	100·000		5·132	
19·269	80·731	15·663	84·337	4·575	4·307	+ 0·268
53·446	46·554	47·118	52·992	3·587	2·882	+ 0·705
57·276	42·724	50·989	49·011	3·476	2·698	+ 0·778
81·172	18·828	76·985	23·015	2·785	2·330	+ 0·455
100·000	0·000	100·000	0·000		2·241	

Tabelle 8.
Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid. Temperatur = 20°.

Prozentgehalt der Mischung		Molekularer Prozentgehalt der Mischung		Dielektrizitätskonstante		$a-b$
				a ber.	b gef.	
CS_2	CCl_4	CS_2	CCl_4			
0·000	100·000	0·000	100·000		2·241	
14·228	85·772	25·156	74·844	2·289	2·288	+ 0·001
42·850	57·150	60·058	39·942	2·386	2·341	+ 0·045
71·729	28·271	83·715	16·275	2·484	2·479	+ 0·005
100·000	0·000	100·000	0·000		2·579	

Tabelle 9.
Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Temperatur = 20°.

CS_2	$CHCl_3$	CS_2	$CHCl_3$	a ber.	b gef.	$a-b$
0·000	100·000	0·000	100·000		5·132	
20·639	79·361	29·024	70·976	4·605	3·761	+ 0·844
37·443	65·557	48·482	51·518	4·177	3·552	+ 0·625
71·304	28·696	79·060	20·940	3·312	3·160	+ 0·152
100·000	0·000	100·000	0·000		2·579	

Tabelle 10.
Dielektrizitätskonstante von Mischungen aus Äthyläther und Schwefelkohlenstoff. Temperatur = 20°.

$C_4H_{10}O$	CS_2	$C_4H_{10}O$	CS_2	a ber.	b gef.	$a-b$
0·000	100·000	0·000	100·000		2·579	
13·100	86·900	13·407	86·593	2·799	2·842	— 0·053
34·367	65·633	34·969	65·031	3·133	3·334	— 0·201
62·759	37·241	63·380	36·620	3·634	3·697	— 0·063
100·000	0·000	100·000	0·000		4·261	

Bei Durchsicht obiger Daten zeigt sich in keinem Falle eine vollständige Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Im allgemeinen sind die berechneten Daten ein wenig höher als die beobachteten. Die Dielektrizitätskonstanten solcher Mischungen sind also niedriger, als sie sich aus den Konstanten ihrer Komponenten berechnen. Dagegen wurde bei Mischungen, welche als einen ihrer Bestandteile Äthyläther enthalten, das entgegengesetzte Verhalten beobachtet: Benzol und Schwefelkohlenstoff erfahren also beim Vermischen mit Äther eine Vergrösserung ihrer Dielektrizitätskonstanten. In einem einzigen Falle scheinen hier Inflexionspunkte aufzutreten, nämlich bei den Gemischen von Schwefelkohlenstoff mit Kohlenstofftetrachlorid, die Daten sind hier aber zu spärlich, um festzustellen, bei welchen Konzentrationen dieselben wahrscheinlich vorkommen.

Referate.

1. **Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung des reinen Wassers für Temperaturen zwischen 0 und 40°** von P. Volkmann (Wied. Ann. **56**, 457—491. 1895). Es ist mit grösster Sorgfalt nach der Methode der Kapillarröhren die fragliche Grösse bestimmt worden; die nachstehende Tabelle enthält die Temperatur, die nominellen und die wirklichen Werte der Oberflächenspannung, und zwar zuerst in konventionellem Masse (Milligrammgewicht für ein Millimeter Berührungslinie) und dann für absolutes Mass (Erg. pro Quadratcentimeter). Die nominellen Werte sind in Luft gerechnet, die wirklichen auf den leeren Raum bezogen.

Temp.	Nom. Spannung		Wirkl. Spannung	
0	7·693	75·50	7·683	75·40
2·5	7.663	75·21	7·653	75·11
5	7.633	74·91	7.623	74·82
6	7·611	74·70	7·602	74·61
7·5	7.589	74·48	7·580	74·39
10	7·552	74·12	7·543	74·03
12·5	7·515	73·76	7·506	73·67
15	7·478	73·39	7·469	73·30
17·5	7·440	73·02	7·432	72·94
20	7·403	72·66	7·395	72·57
22·5	7·365	72·28	7·356	72·20
25	7.325	71·89	7·317	71.81
30	7·245	71·10	7·236	71·02
35	7·16	70·3	7·15	70·2
40	7·09	69·6	7·08	69·5

Ausserdem sind Beobachtungen nach der gleichen Methode an Anilin, Benzol und Toluol mitgeteilt. Für die Methodik des Verfahrens bildet die Abhandlung eine wertvolle Fundgrube praktischer und rechnerischer Handgriffe. *W. O.*

---

2. **Über absolute Temperaturbestimmung mittels Messung barometrischer Druckdifferenzen** von A. Töpler (Wied. Ann. **56**, 609—643. 1895). In den beiden Räumen, deren Temperatur zu vergleichen ist, befinden sich zwei senkrechte Röhren von gleicher Höhe, die oben und unten durch horizontale Kapillaren verbunden sind. Die obere Verbindung hat einen Ansatz, der durch einen druckfreien Trockenapparat in die Luft führt; in die untere Verbindung ist ein Kommutator, ähnlich einem elektrischen Stromwechsler, eingeschaltet, und ausserdem die Drucklibelle, d. h. ein in der Vertikalebene in einem kleinen Winkel gebogenes Rohr von 3 mm Weite, welches auf einem durch eine Schraube verstellbaren Tisch, ähnlich einem Libellenprüfer, befestigt ist. Als Flüssigkeit dient

Xylol. Ist eine der senkrechten Röhren wärmer, als die andere, so ist ihr Gasinhalt leichter, und die Libelle erleidet eine Verschiebung. Man gleicht diese durch passende Neigung des Trägers aus, bis der Meniskus wieder die frühere, mit dem Mikroskop abzulesende Stellung erreicht hat, kommutiert und stellt wieder durch Neigung des Trägers ein. Die Gesamtbewegung der Schraube ist dem vorhandenen Druckunterschiede proportional, und der Faktor lässt sich sowohl aus den Konstanten des Apparates berechnen wie empirisch bestimmen.

Die Empfindlichkeit der Temperaturmessung nimmt mit steigender Temperatur ab; sie ist für eine Luftsäule von 74 cm 0·024° bei 0° und 0·50° bei 1000°. Die Empfindlichkeit für Druckverschiedenheiten beträgt ein Hundertmillionstel einer Atmosphäre.

Auf die sehr sorgsam durchgeführte Konstanten- und Fehlerrechnung kann hier nicht eingegangen werden, ebensowenig auf die Einzelheiten in dem Aufbau des Apparates. Doch mag immerhin darauf verwiesen werden, dass die gleiche Technik Anwendung finden kann für Molekulargewichtsbestimmungen nach der Dampfdruckmethode. Denkt man sich in dem einen Vertikalrohr den Dampf des reinen Lösungsmittels, in dem anderen den der Lösung bei gleicher Temperatur, so gelangt die Verminderung des Dampfdruckes durch den aufgelösten Stoff unmittelbar zur Messung. Überlegt man, dass 30 cm Ätherdampf bei dessen Siedetemperatur etwa ein Zehntausendstel Atmosphäre ausmachen, so ergiebt sich, dass diese Grösse noch auf ein Zehntausendstel ihres Wertes messbar ist, also die Druckänderung von einem Prozent des Gesamtdruckes unter diesen Umständen noch auf ein Prozent genau gemessen werden kann. Wenn auch ein Bedürfnis nach einer weiteren Methode der Molekulargewichtsbestimmung angesichts der reichlichen Produktion solcher Methoden in den letzten Jahren kaum vorliegt, so mag es doch von Wert sein, auf den hier vorhandenen Weg als einen möglichen hingewiesen zu haben, da er für bestimmte Aufgaben von Belang sein kann.

W. O.

---

3. **Über eine Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante der Gase und ihrer chemischen Wertigkeit** von R. Lang (Wied. Ann. **56**, 534–545. 1895). Dividiert man die Zahl $K-1$, wo K die Dielektrizitätskonstante des Gases ist, durch die Summe der Valenzen der in der Molekel verbundenen Atome, so erhält man eine annähernd konstante Zahl, rund $123 \cdot 10^{-6}$. Die Werte sind $H_2 = 132$, $CO = 115$, $CO_2 = 120$, $N_2O = 134$, $CH_4 = 118$, $C_2H_4 = 115$. Diese Zahlen sind aus Boltzmanns und Klemencics Messungen abgeleitet. Ausserdem giebt der Verfasser noch eine Anzahl von Werten, die aus den Brechungskoëffizienten abgeleitet sind, was angesichts der guten Übereinstimmung der Maxwellschen Beziehung bei den Gasen zulässig ist. Auch hier findet der Verfasser Werte, die zwischen 100 und 138 schwanken. Über die vorhandenen Abweichungen wird bemerkt, dass eine beim Sauerstoff vorhandene „bei der grossen und entscheidenden Rolle, welche der Sauerstoff bei der Elektrizitätserregung spielt, nicht verwunderlich ist"; ebenso scheint dem Verfasser der niedrige Wert beim Stickstoff wegen der Entdeckung des Argons nicht befremdlich. Solche Gründe sind nicht zulässig. Noch weniger zulässig aber ist, dass der Verfasser, um seine Beziehung aufrecht zu erhalten, das Molekulargewicht des Phosphorwasserstoffs, Karbonylchlorids, Schwefeldioxyds und Äthers verdoppelt, das des Schwefelwasserstoffs verdreifacht, des Chlorwasserstoffs vervierfacht und des Chlors versechsfacht, denn die Recht-

fertigung: „es wurde die auch sonst in der Chemie nötige und zulässige Annahme gemacht, dass die Moleküle zu Komplexen vereinigt sind“, ist in diesem Falle ganz unstatthaft, wo die Gasdichten und somit die Molekulargewichte unzweideutig gegeben sind.

Die vom Verfasser aufgestellte Beziehung kommt, wie man leicht einsieht, darauf hinaus, dass die Molekularrefraktion der Gase eine additive Grösse und für jedes Element seiner Valenz proportional sein soll. Da gerade bei einfach zusammengesetzten gasförmigen Verbindungen sich ganz besonders grosse konstitutive Einflüsse auf die Molekularrefraktion geltend machen, so ist die Gültigkeit der aufgestellten Beziehung schon durch diesen Umstand sicher keine allgemeine, ganz abgesehen von den oben erwähnten annähernd multiplen Abweichungen.

W. O.

---

4. **Die Energie des lebenden Protoplasmas** von O. Löw (Tokyo College of Agricult. Bull. II, No. 4. 159—188. 1895). In Fortsetzung einer früheren Abhandlung (**15**, 505) betrachtet der Verfasser die katalytischen Vorgänge in der lebenden Zelle und die Erscheinungen der Atmung. In Bezug auf die ersteren giebt er eine geschichtliche Darstellung der Entwicklung des Begriffes, sowie die nachstehende Einteilung: 1. Katalyse durch labile organische Verbindungen, 2. Katalyse durch Mineralsäuren, Laugen und gewisse Salze, 3. Katalyse durch feinzerteilte Metalle. Für jeden dieser Fälle wird eine grosse Anzahl von Beispielen gegeben, die aus der Litteratur zusammengestellt sind. Die Auffassung der Erscheinungen von seiten des Verfassers ist eine völlig mechanistische; es werden „Schwingungen“ passender Art überall angenommen, ohne dass ein Versuch gemacht wird, aus der jeweils gemachten Annahme mehr abzuleiten, als die Thatsache, für welche die Annahme gemacht wurde, z. B.: „Alle diese Wirkungen fein zerteilter Metalle können am besten durch die Annahme erklärt werden, dass eine Modifikation der Wärmewellen eintritt, dergestalt, dass diese Energie nunmehr leichter in chemische Energie übergehen kann“. Es ist zu beklagen, dass noch viele Chemiker in solchen Wendungen, aus denen sich keinerlei wissenschaftliche Schlüsse ziehen lassen, eine befriedigende Lösung chemischer Probleme sehen.

An diese Betrachtungen schliesst der Verfasser einen Bericht über mehrere interessante Versuche, Reaktionen des Platinschwarzes betreffend, bei denen allerdings der entscheidende Gesichtspunkt, dass durch den Katalysator keine Energie geliefert, sondern nur vorhandene zu beschleunigter Wirkung gebracht wird, gar nicht zur Geltung kommt.

Kann daher der Referent mit der in dieser Arbeit zur Geltung gebrachten Auffassung nicht einverstanden sein, so möchte er doch nicht unterlassen, das Interesse der Fachgenossen auf diese Probleme zu lenken; gerade im physiologischen Gebiete ist die neue Entwicklung der Verwandtschaftslehre berufen, umgestaltende Fortschritte zu bewirken. Haben doch schon Berzelius und später Ludwig vor vielen Jahren ausgesprochen, dass die meisten chemischen Vorgänge im Organismus voraussichtlich katalytische sind.

W. O.

---

5. **Über Kontaktbewegung und Myelinformen** von O. Lehmann (Wied. Ann. **56**, 773—788. 1895). Nach einer auf die ersten Anfänge zurückgreifenden Geschichte der durch Verschiedenheiten der Oberflächenspannung verursachten

Bewegungen an der Grenzfläche verschiedener Flüssigkeiten schildert der Verf. seine eigenen Beobachtungen über die mit Wasser, Seife und Ölsäure entstehenden Gebilde, die ihn zu Auffassungen führen, welche zum Teil von denen Quinckes (**16,** 184) abweichen. Insbesondere führt er die „Myelinformen“ darauf zurück, dass die entstehenden Fäden durch die Oberflächenspannung des Tropfens, aus dem sie sich entwickeln, an solchen Stellen hervorgepresst werden, wo infolge der veränderten Beschaffenheit der Stoffe keine begrenzte Oberfläche, und daher auch keine Oberflächenspannung besteht. Ferner führt er eine Anzahl weiterer Erscheinungen auf den Umstand zurück, dass die Krystalle der Ölsäureseife fliessende Krystalle gemäss seiner früheren Bestimmung solcher Körper sind, und schildert das Verhalten derselben, das sich aus der gleichzeitigen Wirkung der Oberflächenspannung und der orientierenden Kraft der Krystalle zusammensetzt. Auf die Einzelheiten kann nicht eingegangen werden, da sie zum Verständnis der beigegebenen Zeichnungen bedürfen. *W. O.*

---

6. **Zur elektrolytischen Darstellung des Magnesiums** von F. Öttel (Zeitschr. f. Elektrochemie **2,** 394. 1895/96). Der Verf. untersucht die Umstände, welche bei Versuchen im kleinen die Ausbeute bei der elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums hindern, und findet sie wesentlich in der Gegenwart von Sulfat, von Oxychlorid und von Eisenverbindungen. Um einen geeigneten Elektrolyten herzustellen, rät er, zuerst den (eisenfreien) Carnallit zu schmelzen, das vorhandene Sulfat durch Zusatz von einem Reduktionsmittel, wie Sägespäne, zu reduzieren, die Schmelze abzuschäumen und absitzen zu lassen (zum Umrühren dient ein Stück Bogenlichtkohle, da ein eiserner Spatel Verunreinigung bedingen würde) und klar abzugiessen; die erstarrte Schmelze muss noch warm dicht verpackt werden. Als Schmelzgefäss bei der Elektrolyse dient ein Porzellantiegel mit einer im unteren Teil durchbohrten Scheidewand von dünner Asbestpappe; die Flammengase werden möglichst durch einen Aufsatz von Asbestpappe abgehalten. Kathode ist ein Streifen Schwarzblech, Anode eine Kohle; den Strom geben 3—4 Akkumulatoren. Zum besseren Zusammenschmelzen des Metalls wird am Schluss des Versuches etwas Flussspat zugegeben; die Temperatur ist dunkle Rotglut. *W. O.*

---

7. **Zur Theorie der Bleiakkumulatoren** von C. Liebenow (Zeitschr. für Elektrochemie **2,** 420—422. 1895/96). Um der von Le Blanc (Lehrbuch der Elektrochemie 222) gemachten Annahme vierwertiger Bleiionen zu entgehen, bemerkt der Verf., dass das Bleioxyd als Anhydrid einer Bleisäure, H_2PbO_2, aufgefasst werden könne, deren Ionen 2 H und PbO_2 sind, da das Bleioxyd mit den stark basischen Metallen Plumbite bilden kann. Wenn auch in der sauren Lösung von diesen Ionen nur äusserst wenige vorhanden sein werden, so wird doch an der Anode, unabhängig von der absoluten Konzentration, das Ion abgeschieden werden, dessen Abscheidung unter den vorhandenen Verhältnissen die geringste Energie erfordert, und das könnte ganz wohl das Ion PbO_2 sein, woraus sich die Erscheinung des Bleisuperoxyds, in welches das fragliche Ion bei Verlust seiner elektrischen Ladung übergehen muss, erklären würde.

Dem Ref. scheint es, als könnte man in dieser Richtung noch einen Schritt weiter gehen. Die gegenwärtige Entwickelung der Lehre vom chemischen Gleich-

gewicht führt unwiderstehlich zu dem Satze, dass alle aus den vorhandenen Elementen **möglichen** Verbindungen auch immer **wirklich** vorhanden sind, nur meistens in so geringer Menge, dass ihr analytischer Nachweis unmöglich ist. Man braucht sich daher in einem gegebenen Falle gar nicht erst um den Nachweis zu bemühen, dass eine gewisse Verbindung, die sich elektrolytisch ausscheidet, in der Lösung in irgend welcher Gestalt vorhanden ist, und hat nur festzustellen, welche von den möglichen Verbindungen gemäss dem Minimalsatz an der Elektrode auftreten muss.

Gleichzeitig mag bemerkt werden, dass dieser Minimalsatz nicht ganz allgemein gültig zu sein scheint, sondern in seiner Anwendung durch die vorhandene Stromdichte Ausnahmen erleiden dürfte. *W. O.*

---

8. **Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselektrizität** von C. Christiansen (Wied. Ann. **56**, 644—660. 1895). Ein isoliertes Quecksilbergefäss lief in eine Tropföffnung aus, welche zwischen zwei Platten gestellt und mit verschiedenen Gasen umgeben werden konnte. Wurden die Platten aus verschiedenen Metallen in Luft genommen, so ergaben sich die wohlbekannten „Kontaktpotentiale“ der Metalle, wie sie nach der Luftkondensatormethode bestimmt worden sind. Wurde das Tropfen in anderen Gasen vorgenommen, so ergaben sich andere Zahlen. Als dann das Quecksilber durch Amalgame ersetzt wurde, wurden verschiedene Werte gegen reines Quecksilber erhalten, wenn das Austropfen in Luft oder Sauerstoff stattfand; in sauerstofffreien Gasen dagegen war es einerlei, ob Quecksilber oder Amalgam verwendet wurde. So ergab reines Quecksilber gegen Kohlenelektroden in Luft 0·19, in Wasserstoff 0·15, in Sauerstoff 0·16 Vol.; Zinkamalgam von 0·001 Gehalt dagegen in denselben drei Gasen 1·01, 0·21, 1·01. Das sogenannte Kontaktpotential zwischen Quecksilber und Zinkamalgam von etwa 1 Vol. rührt also vom Sauerstoff her, welcher auf die Tropfen des Zinkamalgams wirkt, und wird diese Wirkung durch Umgeben mit Wasserstoff vermieden, so hört der Potentialunterschied auf. Ähnliche Versuche hat der Verf. noch mit anderen Amalgamen angestellt; sie ergaben alle entsprechende Resultate. Somit sind auch diese Experimente in ihrer Art eine Bestätigung des schon seit einiger Zeit auf anderem Wege sichergestellten Ergebnisses, dass es eine Voltasche Kontaktkraft zwischen Metallen nicht giebt, wenigstens nicht in dem früher angenommenen Betrage von der Grössenordnung eines Volt. *W. O.*

---

9. **Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten von Mischungen und Lösungen** von L. Silberstein (Wied. Ann. **56**, 661—679. 1895). Durch theoretische Betrachtungen leitet der Verf. auf ziemlich weitem Wege das Gesetz ab, dass, wenn keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen eines Gemisches gut isolierender Stoffe angenommen werden, die Dielektrizitätskonstante desselben sich als die Summe der Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile, jede multipliziert mit der räumlichen Dichte des Bestandteils, darstellt. Unter räumlicher Dichte ist hier der Quotient des zur Mischung genommenen Volums des fraglichen Bestandteils, dividiert durch das Gesamtvolum der Mischung, verstanden.

Versuche, welche nach der Methode von Nernst mit Mischungen von Benzol und Phenyläthylacetat angestellt wurden, ergaben, dass das Gesetz „den wesentlichen, vorwiegenden Teil des entsprechenden Phänomens wiedergiebt“. *W. O.*

---

10. Versuche zur Auffindung eines Dosierungsgesetzes von E. Juckuff (58 S. Leipzig, F. C. W. Vogel. 1895. M. 2.—). Der Verf. geht von den beiden Thatsachen aus, dass erstens die narkotisch wirkenden Medikamente so gut wie allgemein die Eigenschaft haben, das Blut lackfarben zu machen, d. h. den Austritt des Blutfarbstoffes aus den Körperchen zu veranlassen, und dass es zweitens für die intensiv wirkenden Stoffe im Körper eine Grenze zu geben scheint, unterhalb deren sie fast gar nicht, und oberhalb deren sie sehr stark wirken. Durch die Bestimmung der Zeit, welche ein Narkotikum von gegebener Konzentration braucht, um einen bestimmten Grad der Durchsichtigkeit des Blutes zu bewirken, suchte er ein Mass für den Einfluss dieses Stoffes festzustellen.

Die Versuche, über deren Technik die Abhandlung nachzusehen ist, ergaben, dass unterhalb einer gewissen Konzentration der zugesetzten Stoffe (Chloralhydrat, Amylenhydrat) eine Wirkung überhaupt nicht zu beobachten war. Wurde diese kritische Konzentration überschritten, so trat eine zuerst sehr langsame Wirkung ein, die mit zunehmendem Gehalt schneller wurde. Die Beziehung zwischen Gehalt und Zeit liessen sich im einfacheren Falle durch eine rechtwinklige Hyperbel darstellen, deren eine Asymptote die den kritischen Gehalt darstellende Parallele zu der Axe des Gehaltes war, während der andere Ast asymptotisch zur Zeitaxe verläuft. Unter anderen Bedingungen war die Kurve anscheinend etwas verwickelterer Natur; der Verf. stellte sie durch eine logarithmische Linie dar.

Aus diesen Ergebnissen zieht nun der Verf. interessante Schlüsse bezüglich der Wirkung der Medikamente im Körper. Ist die kritische Konzentration nicht erreicht, so ist das Medikament nahezu wirkungslos; ist sie überschritten, so nimmt die Wirkung schnell zu. Man darf also nicht eine Proportionalität zwischen Menge und physiologischer Wirkung voraussetzen, sondern die Abstufung zwischen der eben merklichen und der schädlichen Wirkung ist zwischen relativ enge Grenzen eingeschlossen. Um am lebenden Organismus oine Kontrolle dieses Schlusses zu haben, wurden ganz junge Forellen in Lösungen der beiden genannten Stoffe gesetzt. Es ergab sich, dass eine Grenze (0·27 Proz. bei Amylenhydrat, 0·14 bei Chloralhydrat) vorhanden war, unterhalb deren gar keine Einwirkung auf die Fische beobachtet werden konnte; bei etwas höheren Konzentrationen (0·29 Amylen-, 0·16 Chloralhydrat) trat nach kurzer Zeit, höchstens einigen Stunden, Tod ein. Eine gesetzmässige Abhängigkeit der Lebensdauer von der höheren Konzentration liess sich nicht sicher feststellen.

Die Anwendungen dieser Überlegungen auf Fragen der praktischen Medizin, wie die Chloroformnarkose und die Wirkung der Infektionskrankheiten, müssen, so viel Interesse sie an sich bieten, an dieser Stelle übergangen werden. Die Arbeit selbst ist als ein, vom physikochemischen Standpunkt beurteilt, sachgemässer Versuch, die Funktionsbeziehung zwischen Dosis und physiologischer Wirkung in eine fassbare Form zu bringen, willkommen zu heissen; über den Umfang, in welchem ihre Ergebnisse als physiologisch zutreffend erachtet werden können, steht dem Referenten ein Urteil nicht zu. *W. O.*

---

11. Über die innere Reibung der Flüssigkeiten von A. Heydweiller (Jahresber. der schles. Ges. für vaterl. Kultur, 8. Januar 1896. 8 S.). Der Verf. macht eine vorläufige Mitteilung über weitere Versuche, die er im Anschlusse an eine frühere Arbeit (**18**, 679) ausgeführt hat; sie beziehen sich auf Äthylbromid,

Äthylacetat, Isobutylacetat und Toluol. Es ergiebt sich, dass die Reibung sich mit guter Annäherung als eine Exponentialfunktion der Temperatur darstellen lässt; der Koëffizient ist für die verschiedenen Stoffe nicht sehr verschieden, zwischen 0·0075 und 0·0095. Aus den Versuchen von Thorpe und Rodger (**14**, 361) leiten sich indessen auch grössere Verschiedenheiten ab.

Die Temperatur gleicher innerer Reibung haben innerhalb der Gruppen ähnlicher Stoffe dieselbe Reihenfolge, wie die kritischen Temperaturen. Abweichungen sind zwischen verschiedenen Gruppen vorhanden; sie stehen in unzweifelhaftem Zusammenhang mit der molekularen Komplexität, doch lässt sich noch nichts bestimmteres sagen.

Die Formel von Stoël (**11**, 126) ist nicht ganz genau; von den vorhandenen Formeln genügt nur die im Anschluss an Maxwell von Grätz (**2**, 509) aufgestellte, bei der aber die von diesem angebrachten Vereinfachungen nicht zulässig sind. *W. O.*

---

12. Beiträge zur Theorie der Lösungen von R. Schenk (Abhandl. der naturf. Ges. zu Halle 21. Jan. 1896. 22 S.). Auf Grund molekularkinetischer Ansichten, und unter Benutzung der Gleichung von van der Waals stellt der Verf. Gleichungen für den Zustand konzentrierter Lösungen auf. Da die begonnene experimentelle Bewährung der Ergebnisse noch aussteht und die Mitteilung nur gemacht ist, um dem Verf. das „Recht zu sichern, auf dem angegebenen Gebiete weiter arbeiten zu dürfen" (wer sollte es ihm denn verbieten?), so darf auch der Bericht über die nicht ganz ohne Einwände anzunehmenden Betrachtungen bis zur endgültigen Mitteilung verschoben werden. *W. O.*

---

13. Über die Esterifizierung durch alkoholische Salzsäure von H. Goldschmidt (Ber. **28**, 3218—3227. 1895). Gegenüber mancherlei Unklarheiten und Missverständnissen, die in letzter Zeit bezüglich der Frage der Esterifizierung bei Gegenwart von starken Säuren, insbesondere Salzsäure, hervorgetreten waren, weist der Verf. sachgemäss darauf hin, dass es sich hier um eine ausgeprägte katalytische Erscheinung handelt, in welcher die zugesetzte Säure nur die Rolle eines Beschleunigers spielt. Er bestimmt für Benzoësäure bei Gegenwart eines grossen Überschusses von Alkohol, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (welche wegen des Alkoholüberschusses erster Ordnung ist), der zugesetzten Säuremenge proportional ist. Wasser in der Reaktionsflüssigkeit vermindert die Konstante sehr bedeutend. Bromwasserstoff giebt fast die gleiche Beschleunigung, wie Salzsäure, Pikrinsäure dagegen, die in wässeriger Lösung nicht viel weniger dissociiert ist, beschleunigt etwa fünfzehnmal geringer. Für verschiedene Derivate der Benzoësäure wurden folgende Konstanten für Äthylalkohol und Salzsäure als Katalysator gefunden:

Benzoësäure	0·0128
o-Toluylsäure	0·0111
m-Toluylsäure	0·0470
p-Toluylsäure	0·0241
Phenylessigsäure	3·33
o-Brombenzoësäure	0·0203
m-Brombenzoësäure	0·0553

p-Brombenzoësäure	0·0450?
o-Nitrobenzoësäure	0·0028
m-Nitrobenzoësäure	0·0296
p-Nitrobenzoësäure	0·0261
Salicylsäure	0·0021

Die Zahlen zeigen einige Gesetzmässigkeiten, sie sind indessen von den für wässerige Lösungen geltenden Dissociationskonstanten weit verschieden. Die Orthoabkömmlinge besitzen, wie die Zahlen ausweisen, besonders kleine Konstanten; daher rührt die von V. Meyer und Sudborough (15, 703) gefundene Thatsache, dass sich Diorthoverbindungen „nicht" mit Salzsäure verestern lassen. Es handelt sich thatsächlich nur um eine sehr grosse Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Verf. hatte zuerst an die Möglichkeit gedacht, dass diese Ester sehr leicht verseift und daher durch das entstehende Wasser an der Bildung gehindert würden, indessen ergab ein Versuch mit dem durch das Silbersalz erhaltenen Ester der *s*-Trinitrobenzoësäure, dass im Gegenteil die Verseifung sehr langsam ist. Da das Gleichgewicht voraussichtlich von dem der anderen Säuren nicht erheblich verschieden ist, so muss auch nach der Theorie die Geschwindigkeit der direkten und der inversen Reaktion die gleiche Verschiedenheit aufweisen oder proportional sein. *W. O.*

---

14. Über eine veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke von H. Landolt (Ber. **28**, 3102. 1895). Der Apparat enthält einen dreiteiligen Lippichschen Polarisator und ist für Röhren von 20 cm eingerichtet. Um auch Beobachtungen in Glaströgen und bei erhöhten Temperaturen machen zu können, ist die Tragschiene nicht mehr unten, sondern an der Seite angeordnet, so dass der Apparat unten frei ist. An der Stange des tragenden Stativs ist ein Träger in Gestalt zweier prismatischer Schienen angeordnet, auf welche man entweder eine Rinne zur Aufnahme der gewöhnlichen Röhren, oder eine Platte für Glaströge setzen kann; auch ist eine Beobachtungsröhre konstruiert, die sich in einem Kasten befindet, in dem man beliebig hohe oder niedrige Temperaturen erzeugen kann; vermöge der Anordnung des Apparats kann man diesen Kasten während der Beobachtung durch eine untergelegte Lampe heizen.

Das Instrument wird nach den Angaben des Verf. von Schmidt und Hänsch in Berlin konstruiert. *W. O.*

---

15. Der Einfluss der Temperatur auf das Brechungsvermögen und das Refraktionsäquivalent des Acetylacetons, des *o*- und des *p*-Toluidins von W. H. Perkin (Journ. Chem. Soc. 1896, 1—6). Unterschiede, welche der Verf. zwischen Bestimmungen Brühls und den seinen bezüglich des Einflusses der Temperatur auf das Brechungsvermögen des Acetylacetons fand, veranlassten ihn, seine Versuche zu wiederholen. Das Ergebnis war eine Bestätigung seiner früheren Zahlen. Um nun zu sehen, ob nicht die Veränderungen dieses Körpers die Ursache der Abweichungen seien, untersuchte er die beiden Toluidine, an denen solche Änderungen nicht vorkommen, und erhielt auch Zahlen, die ziemlich stark von denen abweichen, welche Brühl für höhere Temperaturen gegeben hatte; für Zimmertemperatur stimmen beide Autoren überein. Da schliesslich die von Perkin für höhere Temperaturen mit seinem Apparate erhaltenen Zahlen mit den Bestimmungen anderer Forscher, die zum Teil nach ganz anderen Methoden ge-

arbeitet haben, übereinstimmen, so schliesst er, dass bei Brühl eine Ursache vorhanden gewesen sei, welche dessen Messungen bei höheren Temperaturen fehlerhaft gemacht hat. *W. O.*

---

16. Experimentelle Untersuchung über das Atomgewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff von Jul. Thomsen (Ztschr. f. anorg. Chem. **11**, 14—30. 1896). Das Verfahren bestand darin, dass einerseits der Gewichtsverlust beim Auflösen von Aluminium in Kalilauge bestimmt wurde (Wasserstoff), andererseits die Gewichtszunahme, wenn der so entwickelte Wasserstoff in demselben Apparate durch gleichzeitig zugeführten Sauerstoff verbrannt wurde (Sauerstoff). Das Verhältnis beider Gewichtsänderungen, bezogen auf die gleiche Menge Aluminium, ist gleich dem Verhältnis der Verbindungsgewichte der Bestandteile des Wassers. Das Aluminium braucht nicht rein zu sein, doch muss es natürlich bei beiden Versuchen dieselbe Zusammensetzung der Verunreinigungen haben.

Die Einzelheiten der mit grosser Umsicht ausgeführten Versuche sind in der Abhandlung nachzusehen; die erste Reaktion ist 21 mal ausgeführt worden, wobei auf 162·3705 aufgelöstes Aluminium 18·1778 g Wasserstoff entwickelt wurden. Für den zweiten Versuch liegen 11 Bestimmungen vor; 86·9358 Aluminium entsprechen 77·1876 g aufgenommener Sauerstoff. Daraus ergiebt sich das Verhältnis $O:H = 15{\cdot}8690 \pm 0{\cdot}0022$, oder es ist für $O = 16$ das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich 1·008255. Das Ergebnis steht in erfreulicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen der zuverlässigsten der neueren Bestimmungen, und ein Zweifel kann nur noch zwischen 15·87 oder 15·88 bestehen. Hoffentlich kommt niemand auf den Gedanken, nun alle Atomgewichte für O = 15·88 umzurechnen, wenn auch diese Zahl auf eine Einheit der letzten Stelle sicher ist. *W. O.*

Bücherschau.

Kompendium der theoretischen Physik von Dr. W. Voigt. II. Bd. XIV u. 810 S. Leipzig, Veit & Co. 1896. Preis M. 18.—.

Nun nach dem Erscheinen des II. Bandes das Werk, dessen I. Band bereits früher (**15**, 523) kurz besprochen worden ist, vollständig vorliegt, lässt sich Ziel und Plan, die der Verfasser verfolgte, klar übersehen.

Es handelt sich um eine nach Möglichkeit vollständige, allgemeine und einheitliche Darstellung der theoretischen Physik, und zwar dies nicht vom Standpunkt des Mathematikers, sondern von dem des Physikers aus.

Vollständig will die Darstellung sein, indem sie alle Gebiete der Physik, die bisher einer erprobten oder wenigstens gut begründeten Theorie unterworfen sind, heranzieht; darunter besonders die zahlreichen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Naturkräften, zwischen Elastizität, Wärme, Elektrizität, Magnetismus und Optik, die in neuester Zeit ganz besonderes Interesse geweckt haben, aber trotzdem in den Handbüchern und Vorlesungen über einzelne Teile der Physik nur ungenügend besprochen werden können.

Allgemein will sie sein, indem sie alle Beschränkungen vermeidet, welche Dinge von physikalischem Interesse von der Betrachtung ausschliessen würden;

dies zeigt sich insbesondere auch darin, dass allenthalben, wo es sich um Vorgänge in festen Körpern handelt, der allgemeinste Fall eines beliebigen krystallinischen Mediums entweder den Ausgangspunkt oder das letzte Ziel bildet.

Einheitlich will sie sein, insofern sie alle Erscheinungsgebiete nach denselben Grundsätzen behandelt, nämlich in allen direkt auf der Beobachtung fusst, die Theorie unter Heranziehung weniger einfacher und plausibler Hypothesen oder Prinzipien aufführt und spezielle Vorstellungen über den Mechanismus der einzelnen Vorgänge durchaus vermeidet, die nur nachträglich zur Veranschaulichung der Resultate der Theorie herangezogen werden. Die wichtigsten mechanischen Theorien haben dagegen als spezielle Anwendungen der allgemeinen Mechanik in dieser Platz gefunden.

Was endlich die Betonung des physikalischen Standpunktes anbetrifft, so sei daran erinnert, dass die Mathematik sich mit Vorliebe der physikalischen Einkleidung rein analytischer Aufgaben bedient, um ein lebhafteres Interesse zu wecken und die Resultate anschaulicher zu interpretieren, ohne Rücksicht darauf, ob das Problem wirklich eine physikalische Bedeutung besitzt. Derartige Probleme, die in den Handbüchern gemeinhin einen grossen Raum einnehmen, sind in dem Kompendium durchaus unberücksichtigt geblieben. Das Hauptgewicht ist auf die Entwickelung der Grundgleichungen der Theorie und die aus ihnen folgenden allgemeinen Sätze gelegt; spezielle Anwendungen sind nur soweit zugefügt, als dies zur Klarstellung ersterer nützlich schien, und sie sind stets so gewählt, dass sie einerseits physikalische Bedeutung besitzen, z. B. die Theorie einer wichtigen Messungsmethode enthalten, andererseits möglichst geringen mathematischen Apparat erfordern.

Hierdurch ist erreicht, dass das Buch, ob es gleich die verwickeltsten Gebiete der theoretischen Physik behandelt, doch nur mittlere, ja in den meisten Teilen nur elementare mathematische Kenntnisse voraussetzt. In der That sind es ja nicht die Entwickelungen der allgemeinen Theorien, sondern ihre Anwendungen auf einzelne Probleme, welche die grösseren analytischen Schwierigkeiten bieten.

Vom Leser verlangt wird eine gute physikalische Vorbildung, Bekanntschaft mit den wichtigeren Erscheinungen und Beobachtungsmethoden, ausserdem ein aufmerksames Eingehen auf die durchweg knapp gehaltenen Darlegungen und das Festhalten des Zusammenhanges zwischen dem an verschiedenen Stellen Gegebenen. Wer dies mitbringt, darf sicher sein, aus dem Studium des Kompendiums Gewinn für seine allgemeine physikalische Durchbildung zu ziehen.

Berichtigung zu O. Lehmann:

„Über den Durchgang der Elektrizität durch Gase", 18, 116.

Zeile 2 von unten sind die Worte „sich gerade aufheben" zu streichen und durch folgende zu ersetzen:

> „sich auf einen sehr beschränkten Raum erstrecken, also im Verhältnis zu den auf den ganzen von der Drahtleitung durchzogenen Raum sich erstreckenden magnetischen Wirkungen des Ladestromes vernachlässigt werden können".

Ferner ist der Schlusssatz auf S. 117 zu streichen.

Ueber Konvektionsströme.

Von

Franz Richarz und **Carl Lonnes.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Helmholtz hat zuerst versucht, eine Erklärung zu geben für die Existenz dauernder galvanischer Ströme in angesäuertem Wasser bei elektromotorischen Kräften, welche kleiner sind als etwa 1·5 Daniell, welche also keine sichtbare Wasserzersetzung hervorbringen[1]). Er erblickt die Erklärung in Prozessen, welche eine geringere Arbeitsleistung erfordern als die Abscheidung der elektrisch neutralisierten Ionen, nämlich einesteils in der Okklusion des Sauerstoffes und besonders des Wasserstoffes in dem Metall der Elektroden, anderesteils in einer eigentümlichen Wirkungsweise von neutralem, in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff, welche wesentlich mit seiner Theorie der Elektrolyse überhaupt zusammenhängt. Über diesen Prozess sagt Helmholtz selbst[2]): „In meiner Arbeit vom Jahre 1873 habe ich gezeigt, dass der Gehalt der elektrolytischen Flüssigkeit an aufgelösten Gasen, namentlich atmosphärischem Sauerstoff, auf die Stärke dieser dauernden Ströme von grösstem Einfluss ist, und habe das Zustandekommen der davon abhängigen Ströme, der Konvektionsströme, erklärt. Dabei kommt in Betracht, dass elektrisch neutral gewordene Gase, die in der Flüssigkeit aufgelöst sind, der Anziehung der elektrisch geladenen Elektroden nicht in der gleichen Weise unterliegen, wie es die elektrisch geladenen Ionen vor ihrer Entladung thun, sondern frei durch die Flüssigkeit diffundieren können. Nehmen wir nun eine stärkere Anziehung des Sauerstoffs zu $-E$ an, so wird neutraler gelöster Sauerstoff an der negativ geladenen Kathode sich ohne Widerstand oder sogar unter Leistung positiver Arbeit zur Unterstützung des Stromes mit $-E$ sättigen können, und dann entweder der Verbindung mit $(H+)$ verfallen, oder eine

---

[1]) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. **150**, 483 (1873). — Wied. Ann. **11**, 737 (1880). — Berl. Monatsber. (1873) 587; (1880) 285. — Wissensch. Abh. I, 830. 917. — Vorträge und Reden II, 285.

[2]) Sitzungsber. der Berl. Akad. (1883), 652.

neue Wanderung als Anion zur Anode antreten, während gleichzeitig an der Anode eine Molekel von $(-O-)$ sich neutralisiert. Die ganze Arbeit der elektromotorischen Kraft der Batterie besteht dann nur darin, dass aufgelöstes neutrales O an der Kathode[1]) in sauerstoffarmer Flüssigkeit als solches verschwindet, sich negativ ladet und wieder Bestandteil des Wassers wird, während an der Anode[1]) das Anion des Wassers zu neutralem aufgelöstem Sauerstoff wird, aber in sauerstoffreiche Flüssigkeit eintritt. Ein stationärer Strom ist möglich, sobald durch Diffusion so viel gelöster Sauerstoff von der Anode[1]) zur Kathode[1]) zurückwandert, als durch den Strom als Anion von der Kathode zur Anode geführt wird."

Ein nachweisbares Produkt der Konvektionsströme würde demnach in der Flüssigkeit nicht auftreten. Nun hat Moritz Traube nachgewiesen, dass bei grösseren elektromotorischen Kräften, welche sichtbare Wasserzersetzung hervorbringen, an der Kathode Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, wenn ein Luftstrom gegen dieselbe geblasen wird[2]). Die einfachste, in seinen späteren Arbeiten auch von Traube übernommene Annahme ist, dass hierbei der molekulare Sauerstoff durch die Wasserstoffionen HH zu H_2O_2 reduziert wird[3]). Dies brachte den einen von uns auf die Vermutung, dass auch bei den Konvektionsströmen an der Kathode H_2O_2 auftreten könne. Denn einerseits würde H_2O_2 erstes, H_2O zweites Reduktionsprodukt des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffgases sein:

$$O_2 + 2H = H_2O_2$$
$$O_2 + 4H = 2H_2O.$$

Ferner müsste man für die Bildung von H_2O Trennung der beiden Atome der Sauerstoffmolekel annehmen, welche Trennung für die Bildung von H_2O_2 wegfällt; letztere ist also sogar der einfachere Prozess gegenüber der ersteren. Diese Vermutung ist bereits durch die früheren Versuche sicher bestätigt worden[4]); indessen waren die damaligen Versuche in quantitativer Beziehung in einem Punkte nicht völlig befrie-

[1]) Im Original ist an diesen 4 Stellen Anode und Kathode verwechselt; diese Verwechslung ist auch in den III. Band der Wissenschaftl. Abhandl. S. 98. 99 (1895) übernommen worden.

[2]) M. Traube, Ber. d. chem. Ges. **15**, 2434 (1882). Diese Bildung von H_2O_2 an der Kathode steht durchaus nicht in Widerspruch mit derjenigen an der Anode: siehe Richarz, Wied. Ann. **24**, 183 (1885); **31**, 912 (1887). — Ber. d. chem. Ges. **21**, 1669 (1888).

[3]) Die ursprüngliche Annahme Traubes und deren Widerlegung: siehe Richarz, Verh. d. phys. Ges. Berlin **6**, 86. 87.

[4]) F. Richarz, Verh. d. phys. Ges. zu Berlin **6**, 83; Sitz. v. 24. Juni 1887.

digend; auch blieben noch mehrere Fragen unaufgeklärt. Diese weiteren, sorgfältigeren und vollständigeren Versuche wurden mit der freundlichen Erlaubnis von Herrn Heinr. Klinger in dessen Arbeitsräumen im chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

I.

Qualitative und quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds.

Die nachzuweisenden Mengen von Wasserstoffsuperoxyd waren immer nur gering; wir bedurften also einer sehr empfindlichen Reaktion. Die Jodkalium-Eisenvitriolprobe versagt bei unseren Verhältnissen den Dienst, da die Anwesenheit von Schwefelsäure im Elektrolyten schon bei Abwesenheit von H_2O_2 stets Färbung der zugesetzten Stärke ergiebt. Auch ist diese Reaktion nicht ausschliesslich charakteristisch für H_2O_2. Letzteres ist der Fall bei der Chromsäurereaktion, und diese wurde auch wiederholt zur Kontrolle angewandt, wenn grössere Mengen von H_2O_2 gebildet waren. Im allgemeinen aber war sie nicht empfindlich genug für unsere Zwecke. Dieser Anforderung genügt die auch schon früher von dem einen von uns zur Unterscheidung von H_2O_2 und Überschwefelsäure benutzte Gelbfärbung der Titansäure. Mit dieser charakteristischen Probe gelingt es, schon 0·02 mg H_2O_2 in etwa 100 ccm einprozentiger Schwefelsäure nachzuweisen, wie folgende Versuche zeigen:

Eine Lösung enthielt 3·09 mg H_2O_2 in 100 ccm; dieselbe heisse A.

α. 10 ccm Lösung A enthaltend 0·31 mg H_2O_2 mit einprozentiger Schwefelsäure zu 120 ccm verdünnt wurde mit Titansäurelösung versetzt starkgelb.

β. 1 ccm Lösung A enthaltend 0·031 mg H_2O_2 wie bei *α*; zeigte eine schwache, aber noch deutliche Gelbfärbung; in 15 cm langer Schicht sehr deutlich.

γ. 0·5 ccm Lösung A enthaltend 0·015 mg H_2O_2 wie bei *α*, gab eine eben sichtbare, in 15 cm langer Schicht deutliche Gelbfärbung.

Um die grösste Empfindlichkeit der Reaktion zu erhalten, hat man etwa folgendermassen zu verfahren. Etwa 0·1 g Titansäure wurden durch Erhitzen mit 10 g 70 prozentiger Schwefelsäure gelöst und nach dem Erkalten mit Wasser zu etwa 50 ccm verdünnt. Bei etwa 100 ccm der auf H_2O_2 zu untersuchenden einprozentigen Schwefelsäure wurden etwa 10 Tropfen von dieser Titansäurelösung zugesetzt[1]).

[1]) Ilosvay de N. Ilosva und Em. Schöne haben, mit Versuchen zur Nachweisung von H_2O_2 in atmosphärischen Niederschlägen beschäftigt, die Empfindlichkeit der Titansäurereaktion bestimmt. Während nach Ilosvay die Empfind-

Die quantitative Bestimmung geschah wie bei den früheren Versuchen durch Titration mit Permanganat. Zur bequemeren und genaueren Feststellung des Endpunktes wurde das in geringem Überschuss zugesetzte Permanganat mit Jodkalium in die äquivalente Menge Jod umgesetzt und letzteres dann durch Natriumthiosulfat mit Stärkelösung als Indikator titriert.

Die Massflüssigkeiten waren etwa $^1/_{500}$-normal. Die zur qualitativen Reaktion zugesetzte Titansäurelösung störte beim Titrieren nicht vielmehr erkannte man an der abnehmenden Gelbfärbung die Nähe des Endpunktes.

Der folgende quantitative Versuch zeigt die Brauchbarkeit bei äusserst geringen Mengen.

δ. 1·0 ccm Lösung A enthaltend 0·0309 mg H_2O_2 mit 120 ccm einprozentiger Schwefelsäure verdünnt, gab auf Zusatz von Titansäurelösung eine eben sichtbare Gelbfärbung; zugesetzt 3·61 ccm $^1/_{1000}$-normal Permanganat (korr.); dagegen 1·76 ccm $^1/_{1000}$-normal $Na_2S_2O_3$-Lösung (korr.); verbraucht 1·85 ccm $^1/_{1000}$ Permanganat = 0·0314 mg H_2O_2.

II. Haltbarkeit der H_2O_2-Lösungen.

Um sicher messbare Mengen von H_2O_2 zu erhalten, musste der Konvektionsstrom meist mehrere Tage lang die elektrolytische Zelle durchströmen. Das im Anfange der Stromdauer gebildete H_2O_2 konnte sich daher vielleicht bis zur Beendigung des Versuches und der Titration schon zum Teil spontan zersetzt haben. Es wurden daher einige Versuche angestellt, um die Zersetzung des H_2O_2 in saurer Lösung bei geringem Gehalt kennen zu lernen.

a. 2 ccm einer sauren H_2O_2-Lösung enthielten 0·063 mg H_2O_2; 2 ccm davon mit 100 ccm einprozentiger Schwefelsäure verdünnt enthielten nach 12tägigem Stehen im Dunkeln 0·066 mg.

Mit grösseren Mengen H_2O_2:

---

lichkeit bei einem Gehalt von 1/90000 ihre Grenze findet, ist es Em. Schöne (Berl. Ber. **26**, 3018) gelungen, eine zehnfach geringere Menge noch zu erkennen; also 1/900000. Während Em. Schöne die Anwesenheit des H_2O_2 in den atmosphärischen Niederschlägen als erwiesen annimmt, bestreitet Ilosvay dieselbe, weil es Schöne und ihm niemals gelungen sei, das H_2O_2 mit der Titansäure nachzuweisen. Es dürfte sich empfehlen, die Frage der An- bezw. Abwesenheit von H_2O_2 in den atmosphärischen Niederschlägen mit der Titansäurereaktion zur Entscheidung zu bringen, da sie nach unseren Versuchen eine genügende Empfindlichkeit besitzt (dieselbe kann durch Verlängerung der zu vergleichenden Schichten noch erhöht werden), um die von Em. Schöne angenommenen H_2O_2-Mengen zu erkennen.

Von einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung enthielten 10 ccm 0·789 mg H_2O_2.

b. 10 ccm der Lösung enthielten nach 16 stündigem Stehen im Dunkeln in verschlossenen Gefässen bei etwa 15°: 0·777 mg H_2O_2.

c. 10 ccm wie bei (b), enthielt nach 16 Tagen 0·753 mg H_2O_2.

d. 10 ccm wie bei (b), „ „ 31 „ 0·762 mg H_2O_2.

e. 10 ccm mit 50 ccm einprozentiger Schwefelsäure verdünnt, enthielt nach 96 stündigem Stehen im Becherglase 0·799 mg H_2O_2.

Die Versuche ergaben, dass die Zersetzung bei so verdünnten sauren Lösungen minimal ist und bei einer Zeitdauer von 100 Stunden bei Anwendung von 1 mg H_2O_2 0·020 mg, d. h. 2 % nicht übersteigen wird.

III. An wasserstoffbeladenen Platin- bezw Goldblechen bildet sich ohne Strom kein H_2O_2.

Bereits Graham beobachtete, dass der Wasserstoff aus damit elektrolytisch beladenem Palladiumblech bei gewöhnlicher Temperatur allmählich entweicht, und Leeds[1]), sowie Baumann[2]) fanden, dass, wenn das H-beladene Palladiumblech sich in Flüssigkeit befindet, welche absorbierten Sauerstoff enthält, der entweichende Wasserstoff mit dem Sauerstoff H_2O_2 bildet. Es war daher die Frage aufzuwerfen, ob nicht auch mit H-beladene Platin- oder Goldbleche, wie sie bei unseren elektrolytischen Versuchen zur Anwendung kamen, ohne Strom mit gelöstem Sauerstoff H_2O_2 bilden würden. Die Bleche wurden in den Strom von 2 Bunsenschen Elementen etwa 12 Stunden lang als Kathoden eingeschaltet. Nachdem sie so mit H beladen waren, wurden sie in einprozentige verdünnte Schwefelsäure gebracht und blieben in solcher offen stehen. Nach 153 Stunden war sowohl an den Platin- wie an den Goldblechen mit Titansäurelösung keine Spur von H_2O_2 nachzuweisen, und das negative Resultat der quantitativen Bestimmung mit Permanganat ergab, dass jedenfalls nur weniger als 0·003 mg gebildet sein konnte. Die aufgeworfene Frage ist daher zu verneinen.

IV. Versuchsanordnung.

Um die Flüssigkeit von den beiden Elektroden getrennt untersuchen zu können, waren diese in zwei durch einen weiten, kurzen Heber verbundenen kleinen Bechergläschen angebracht. Die Elektroden waren

---

[1]) Chem. Ber. **14**, 975 (1881).

[2]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **5**, 248 (1881); siehe auch Hoppe-Seyler, ebenda **2**, 24 (1879).

Bleche von ungefähr 8 cm Länge und 3 cm Breite und hatten in den Bechergläschen nur in gekrümmter Stellung Platz.

Als stromliefernde Elemente dienten sogenannte hohe Daniell[1]), deren elektromotorische Kraft monatelang konstant bleibt.

Die Intensität der Konvektionsströme wurde bei den älteren Versuchen vom Jahre 1887 an einem mit Nebenschluss eingeschalteten geaichten Galvanometer gemessen. Aus einer Reihe in geeigneten Zwischenzeiten aufeinander folgender Ablesungen während der Dauer des Stromes sollte dann die gesamte durch die Zelle gewanderte Elektrizitätsmenge berechnet werden. Wegen des im Anfange vorhandenen „Ladungsstromes", der mit ziemlicher Intensität beginnend in den ersten Stunden nach dem Stromschluss rasch abnimmt, ist diese Berechnungsweise aber unsicher. Deshalb wurde bei den neuen Versuchen der Strom hintereinander durch die elektrolytische Zelle und durch ein Voltameter geschickt. Das von den Herren F. und W. Kohlrausch so ausgezeichnet bewährt gefundene Silbervoltameter lieferte auch uns eine vollkommen hinreichend sichere Bestimmung der Strommenge; das ausgeschiedene Metall wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei 70° im Vakuumapparat[2]) getrocknet und bis auf 0·01 mg gewogen. Bei Anwendung eines Platintiegels als Kathode im Silbervoltameter hat man eine sich während der Stromesdauer verändernde galvanische Polarisation im Voltameter: die anfänglich vorhandene Platinfläche wird allmählich mit Silber überzogen. Für eine Reihe von Versuchen wünschten wir aber eine bekannte unveränderliche im Konvektionsstrom wirksame elektromotorische Kraft zu haben, und um die obige Veränderlichkeit im Silbervoltameter zu vermeiden, wandten wir daher Silbertiegel als Kathoden an. Diese wie auch der als Anode dienende Silberdraht waren als chemisch rein von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt (Rössler) in Frankfurt a. M. bezogen.

Gelegentlich der Prüfung der Silbervoltameter machten wir auch einige Vergleichsmessungen mit dem Kupfervoltameter. Die gewogenen Kupfermengen ergaben sich infolge teilweiser Oxydation stets etwas zu gross, vergl. die Versuche von Chassy[3]), und diejenigen von W. Gannon über Kupferelektrolyse im Vakuum[4]). Unser Plan, nach Beendigung der vorliegenden Messungen zu versuchen, ob für schwache Ströme nicht mit Erfolg ein Jod-Voltameter mit Titration anwendbar sei, ist inzwischen bereits von Herrn Herroun ausgeführt worden[5]).

[1]) Nahrwold, Wied. Ann. **5**, 467 (1878). [2]) Chemiker-Zeitung (1893), 502.

[3]) Compt. rend. **119**, 271 (1894). — Naturw. Rundschau **9**, 619 (1894).

[4]) Proc. Roy. Soc. **55**, 66—83. — Chem. Ber. **28**, Referat S. 218 (1895).

[5]) Phil. Mag. **40**, 91 (Juli 1895).

V. Versuche mit der elektromotorischen Kraft: 1 Daniell.

Die älteren Versuche waren alle mit einem „hohen“ Daniell als wirksamer elektromotorischer Kraft angestellt. Bei Platinblechen als Elektroden und ca. 1-prozentiger verdünnter Schwefelsäure liess sich dann nach mehrtägiger Dauer des Konvektionsstromes in dem Becher-gläschen an der Anode mit den oben angeführten Reagentien H_2O_2 deutlich nachweisen, während sich an der Anode unter diesen Umständen keine Spur vorfand.

Nachdem dieser Nachweis geliefert war, entstand nun sofort die Frage: Welcher Teil der Entstehung der Konvektionsströme entfällt auf die Bildung von H_2O_2, welcher Teil auf andere Prozesse? wobei in erster Linie dann mit Helmholtz an die Okklusion der Ionen im Metall der Elektroden zu denken ist. Zur Beantwortung dieser Frage wurde aus den Intensitätsmessungen berechnet, wieviel H_2O_2 der Konvektionsstrom während der Versuchsdauer liefern müsste, wenn sein Zustandekommen nur auf der Bildung von H_2O_2 beruhen würde. In diesem Falle kommt nämlich auf jede Molekel Wasser, welche der Strom bei regulärer Elektrolyse nach dem Faradayschen Gesetze zerlegen würde, die Bildung von einer Molekel H_2O_2. Denn man hat sich die Entstehung des letzteren so zu denken, dass der neutrale in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff $O^{-}_{-} : {}^{+}_{+}O$ mit der Kathode, ohne jedoch von ihr angezogen zu werden, in Berührung kommt, an sie eine positive Ladungseinheit abgiebt, eine negative erhält, und sich dann mit zwei als Ion positiv geladenen Wasserstoffatomen zu Wasserstoffsuperoxyd

$$H + \cdot - O - \cdot + O - \cdot + H$$

verbindet. Dieselben Elektrizitätsmengen würden aber auch von der Kathode zur Flüssigkeit, resp. umgekehrt, übergehen, wenn bei regulärer Elektrolyse entsprechend der Zersetzung von einem Molekül Wasser ein $+H$ zu $-H$ umgeladen wird und in Verbindung mit einem anderen $+H$ als neutraler Wasserstoff entweicht. In dieser Weise wurde aus den Intensitätsmessungen berechnet, wieviel H_2O_2 der betreffende Konvektionsstrom überhaupt geben konnte, wenn er nur durch den Prozess der Bildung von H_2O_2 zu stande kommen würde, und damit die Menge des wirklich gebildeten H_2O_2 verglichen.

Die Intensitätsmessungen wurden bei dieser ersten Reihe von Versuchen galvanometrisch gemacht. Die Resultate einiger Versuche sind folgende:

Versuch 1. Mit vorher ausgeglühten Platinelektroden. Dauer des Versuches 18 Tage. Mittlere Intensität 3·1 Millionstel Ampère. Berechnet 0·912 mg H_2O_2; gefunden 0·553 mg.

Versuch 2. Vorher ausgeglühte Goldelektroden. Dauer des Versuches 7 Tage. Mittlere Intensität 1·67 Millionstel Ampère. Berechnet 0·179 mg H_2O_2; gefunden 0·096 mg.

Versuch 3. Vorher ausgeglühte Palladiumelektroden. Dauer des Versuches 4 Tage. Mittlere Intensität 98 Millionstel Ampère. Berechnet 6·03 mg H_2O_2; gefunden 0·57 mg.

In diesen drei Versuchen ist also jedesmal nur ein Bruchteil derjenigen Menge an H_2O_2 durch den Konvektionsstrom wirklich gebildet worden, welche hätte gebildet werden müssen, wenn der ganze Konvektionsstrom auf Bildung von H_2O_2 verwendet worden wäre. Dabei war die Intensität bei den Palladiumelektroden weitaus am grössten; zugleich ist bei ihnen die gefundene Menge von H_2O_2 der kleinste Bruchteil der berechneten Menge. Nächstdem folgt der Grösse nach die Intensität bei den Platinelektroden; am kleinsten ist diejenige an den Goldelektroden. Dies Verhalten erklärt sich in einfachster Weise aus der Helmholtzschen Annahme der Beteiligung der Okklusion des Wasserstoffes an der Ermöglichung des Stromes. Denn bekanntlich hat *Pd* eine sehr grosse Beladungsfähigkeit für Wasserstoff; ihm folgt hierin Platin, während bei Gold die Beladungsfähigkeit am kleinsten ist.

Bei diesen drei Versuchen waren die Bleche vorher im Bunsenbrenner ausgeglüht und daher bei Beginn des Stromschlusses keine Beladung mit Wasserstoff vorhanden. Es war nun zu vermuten, dass bei zunehmender Beladung der Kathode mit Wasserstoff, wenn also ihre weitere Beladungsfähigkeit fortschreitend geringer wird, immer weniger die Okklusion Anteil hat am Konvektionsstrom, und im Verhältnis die Bildung von H_2O_2 einen immer grösseren Anteil erlangt. Dies zeigen die folgenden Versuche, bei welchen dieselben Palladiumelektroden benutzt wurden, ohne zwischendurch ausgeglüht zu werden.

Versuch 4. Ausgeglühte Palladiumelektroden. Dauer des Stromes 24 Stunden. Mittlere Intensität 218 Millionstel Ampère. Berechnet 3·32 mg H_2O_2; gefunden 0·306 mg.

Versuch 5. Dieselben Elektroden, nicht wieder ausgeglüht. Dauer des Stromes 24 Stunden. Mittlere Intensität 145 Millionstel Ampère. Berechnet 2·22 mg H_2O_2; gefunden 0·41 mg.

Versuch 5a. Fortsetzung von 4 und 5. Dauer 24 Stunden. Mittlere Intensität 102 Millionstel Ampère. Berechnet 1·55 mg H_2O_2; gefunden 0·62 mg.

Die fortschreitende Abnahme der Intensität von Versuch zu Versuch ist offenbar die Folge der fortschreitenden Beladung der Kathode mit Wasserstoff.

Weiterhin wurde nun versucht, als Kathode ein Metallblech zu verwenden, welches vorher durch längeren Stromschluss mit Wasserstoff völlig beladen war. Dann musste der Teil des Konvektionsstromes, welcher sonst auf der Okklusion beruht, ganz wegfallen, und es wäre vielleicht zu erwarten, dass der Konvektionsstrom nur auf die Bildung von H_2O_2 zu schreiben gewesen wäre.

Ein derartiger Versuch wurde zunächst angestellt mit Palladiumelektroden, welche vorher durch den Strom von zwei Groveschen Elementen mit H beladen waren.

Versuch 6. Palladiumkathode mit H beladen. Dauer des Versuches 7 Tage. Mittlere Intensität 0·88 Millionstel Ampère. Berechnet 0·089 mg H_2O_2; gefunden 0·34 mg.

Hier macht sich die oben erwähnte spontane Bildung von H_2O_2 am Palladiumwasserstoff geltend und lässt weit mehr H_2O_2 auftreten, als durch den Strom allein gebildet werden kann. Insofern hat dieser Versuch für unsere Frage keine Bedeutung; bemerkenswert dagegen ist die sehr geringe Intensität, welche durch den gänzlichen Wegfall der Okklusion zu erklären ist. — Bei wasserstoffbeladenen Platinblechen findet, wie oben nachgewiesen, eine spontane Bildung von H_2O_2 nicht statt; ein Versuch an solchen, wie der folgende, liess daher eher eine Entscheidung der aufgeworfenen Frage erwarten.

Versuch 7. Platinkathode, durch zwei Grove mit H beladen. Dauer des Stromes 5 Tage. Mittlere Intensität 8·69 Millionstel Ampère. Berechnet 0·65 mg H_2O_2; gefunden 0·57 mg.

Hier finden wir also $^8/_9$ des aus der Intensität berechneten H_2O_2 nachweisbar in der Flüssigkeit. Es ist also jedenfalls der weitaus grösste Teil des Konvektionsstromes durch die Bildung von H_2O_2 ermöglicht. Das Defizit gegenüber der theoretischen Menge kann vielleicht ursprünglich doch gebildet, aber während der langen Dauer des Versuches durch die katalytische Wirkung des Platin zerstört worden sein. Es kann auch teilweise statt der im vorliegenden nachgewiesenen Bildung von H_2O_2 die ursprünglich von Helmholtz angenommene Bildung von Wasser an der Kathode an der Strombildung beteiligt gewesen sein; entweder direkt, oder indirekt mit zwischenliegender Bildung von H_2O_2, welches dann durch weitere Einwirkung von H-Ionen zu Wasser reduziert wird.

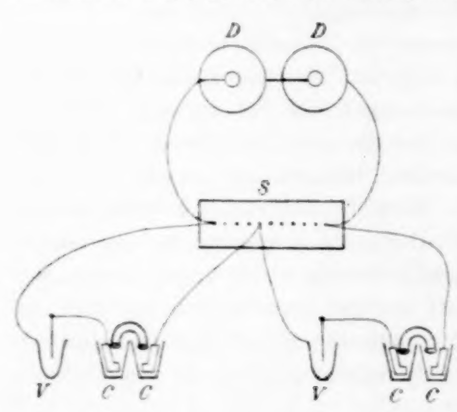
Bei den in diesem Abschnitte erwähnten älteren Versuchen leiden die Berechnungen der grösstmöglichen Gesamtmenge von H_2O_2 stets, wie oben erwähnt, an einer gewissen Unsicherheit. Von dieser sind die Versuche des folgenden Abschnittes frei.

VI. Versuche mit verschiedenen elektromotorischen Kräften.

Von besonderem Interesse war die Frage, ob eine bestimmte minimale elektromotorische Kraft erforderlich sei, damit die Bildung von H_2O_2 bei den Konvektionsströmen stattfinde. In Bezug auf die Energieverhältnisse kommt bei der Bildung von H_2O_2 in unserem Falle als Anfangszustand Wasser (mit etwas Schwefelsäure versetzt) und in ihm gelöster Sauerstoff, als Endprodukt Wasserstoffsuperoxyd in Betracht; für den Energieumsatz bei dem chemischen Prozess als solchen haben wir also die Oxydation von Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd, einen endothermischen Prozess[1]):

$$H_2O + O = H_2O_2 - 23059 \text{ Kal.}$$

Wie oben auseinandergesetzt, hat man hierbei unter Zugrundelegung der Helmholtzschen elektrochemischen Theorie den Austausch je einer Ladungseinheit zwischen Elektroden und Elektrolyt anzunehmen. Derselbe Übergang findet statt, wenn im Daniellschen Element ein Atom Zink in Lösung geht und ein Atom Kupfer niedergeschlagen wird; die entsprechende Wärmetönung ist + 50130 Kal. Der Energieaufwand bei dem chemischen Prozess der Bildung von H_2O_2 entspricht also 0·46 Daniell; nach Helmholtz' Theorie der elektromotorischen Kraft und der Polarisation braucht dies aber keineswegs auch den elektrischen Energieaufwand anzugeben, und die folgenden Versuche ergeben auch in der That ein anderes Minimum für die zur Bildung von H_2O_2 erforderliche elektromotorische Kraft, nämlich ungefähr 1 Daniell.



Die von 1 Daniell verschiedenen elektromotorischen Kräfte wurden hergestellt durch Verzweigung. 2 hohe Daniell, DD, siehe Figur, waren geschlossen durch einen Stöpselrheostaten S von Siemens & Halske mit 20 Rollen von je ungef. 500 Ohm, welche stets alle eingeschaltet waren. Der innere Widerstand der beiden Daniell ist hiergegen zu vernachlässigen. Die Intensität in diesem Kreise betrug dann etwa $^1/_{5000}$ Amp.; da die Intensität der Konvektionsströme nur um $^1/_{100000}$ Amp. betrug, wurde das Potentialgefälle im Hauptkreis durch Anlegung von

[1]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen II, 58.

Zweigleitungen mit Konvektionsströmen nicht berücksichtigenswert verändert. Die Zweigleitungen waren in der aus der Figur ersichtlichen Weise angelegt; in jeder derselben befand sich ausser den Zellen *CC* für den Konvektionsstrom ein Silbervoltameter *V*. Durch die gezeichnete gleichzeitige Anbringung zweier Abzweigungen konnten stets 2 Versuche mit einem Male gemacht werden, der eine für eine elektromotorische Kraft kleiner als 1 Daniell, der andere für eine um ebensoviel grössere. In der folgenden Tabelle sind zwei solche gleichzeitig angestellte Versuche mit derselben Nummer bezeichnet und als α und β voneinander unterschieden. Im übrigen sind die Versuche nach steigender elektromotorischer Kraft geordnet. Die Untersuchung der Flüssigkeit an der Anode auf H_2O_2 ergab jedesmal Mengen, die innerhalb der Grenzen der Sicherheit als Null zu bezeichnen waren. Als Elektroden dienten stets Platinbleche, die meist vorher mit Gas beladen waren, die Kathode mit Wasserstoff, die Anode mit Sauerstoff, damit die Umstände für die verhältnismässige Bildung von H_2O_2 nach S. 153 am günstigsten waren. Im übrigen ist die Rubrik „Bemerkungen" zu beachten. Die Flüssigkeit war stets 1 prozentige verdünnte Schwefelsäure.

Nr.	Elektrom. Kraft	Abgeschied. *Ag* in mg	H_2O_2 gefunden an der Kathode	H_2O_2 in % d. möglichen Gesamtmeng	Dauer des Stromes in Stunden	Bemerkungen
34 α	0·6 Dan	0·33	$<$0·010 mg	0	112	Elektroden beladen
36 α	„	1)	0·002	0	121	„
33 α	0·7	0·17	0·005	0	112	„
31 α	0·8	0·42	0·008	0	118	„
32 α	„	0·18	$<$0·014	0	112	„
35 α	0·9	0·32	0·008	0	133	„
24	1	3·12	0·037	7·6	136	Elektr. nicht beladen
25	„	1)	0·124	erheblich	146	„ aus Nr. 24
26	„	0·42	0·034	52	143	„ aus Nr. 25
27	„	1)	0·115	erheblich	162	„ aus Nr. 26
28	„	1)	0·090	„	144	„ beladen
29	„	1·08	0·132	79	147	„ aus Nr. 36 β
30 α	„	2·91	0·069	15	192	„ beladen
30 β	„	5·53	0·719	83·1	192	„ „
35 β	1·1	2·20	0·274	79·6	133	„ „
31 β	1·2	2)	0·597	erheblich	118	„ „
32 β	1·2	4·83	0·618	81·8	112	„ „
33 β	1·3	8·77	0·976	71·2	„	„ „
34 β	1·4	16·45	1·572	61·1	„	„ „
36 β	„	11·06	0·977	56·5	121	„ „ mit O_2 gesättigte verdünnte Schwefelsäure
37 β	„	17·23	1·18	43·8	100	Elektroden beladen. An der Kathode fortwährend Luft durchgeleitet.

1) Ohne Voltameter. 2) Wägung des *Ag* verunglückt.

Zunächst ist in höchst auffallender Weise ersichtlich, dass unterhalb 1 Daniell die gefundenen Mengen H_2O_2 die mit Sicherheit zu verbürgende Minimalmenge nicht übersteigen. Mit 1 Daniell wird stets H_2O_2 erhalten; das prozentische Verhältnis zur möglichen Gesamtmenge (wenn die ganze Intensität zur Bildung von H_2O_2 verwandt worden wäre) ist aber sehr wechselnd. Die Versuche bei 1 Daniell bestätigen in mancher Hinsicht die älteren des vorigen Abschnitts. Versuch (24) ergiebt mit unbeladenen Elektroden nur 7·6 % der Strommenge als H_2O_2; nachdem die Beladung durch (25) bis zu (26) fortgeschritten ist, werden 52 % H_2O_2 gebildet. Bei (29) zeigen die vorher bei 1·4 Daniell (36β) beladenen Elektroden eine sehr viel kleinere Intensität (abgeschiedene Silbermenge bei nahe gleicher Stromdauer); dagegen 79 % der möglichen Menge an H_2O_2: beides die Folge der entfallenden Okklusion des H in der Kathode. Die beiden Versuche 30α und 30β, welche zu gleicher Zeit mit der auf S. 154 gezeichneten Anordnung angestellt sind, zeigen grosse Differenzen in der Intensität und der prozentischen Menge H_2O_2, obwohl für beide die Verhältnisse ganz dieselben waren. Dies wird sich wohl durch folgende Überlegung am einfachsten erklären lassen. Die Polarisation p der Elektroden ist bei den Konvektionsströmen immer sehr nahe gleich der treibenden elektromotorischen Kraft e; wegen $i = (e-p)/W$ werden daher kleine Differenzen in p schon grosse relative Veränderungen von $(e-p)$ und von i hervorrufen. Zur Erklärung solcher kleiner Differenzen von p genügen geringe Verschiedenheiten in der Oberflächenbeschaffenheit, Glätte, Grösse, Gasbeladung der Elektroden. Da wir nun, wie die Versuche zeigen, bei 1 Daniell eben die Grenze überschritten haben, bei welcher H_2O_2 gebildet wird, so müssen solche geringe Differenzen auch auf die Menge derselben einen grossen Einfluss ausüben.

Bei Kräften über 1 Daniell finden wir bis 1·2 Daniell nahe dieselbe verhältnismässige Menge von H_2O_2; bei grösseren Kräften wird sie kleiner. Die Vermutung, dass für die grösseren Intensitäten nicht genügend absorbierter Sauerstoff in der Flüssigkeit vorhanden sei, um sich mit den H-Ionen zu H_2O_2 zu verbinden, bestätigte sich nicht, wie (35β) und (37β) zeigen; bei denselben wurde für erheblich vermehrte Sauerstoffzufuhr gesorgt; trotzdem bleibt die prozentuale Menge H_2O_2 kleiner. Es muss also eine andere Ursache die resultierende Menge an H_2O_2 verringern; vielleicht wird von dem ursprünglich gebildeten H_2O_2 bei den grösseren Intensitäten in weiterer Dauer des Stromes durch weitere H-Ionen ein Teil zu Wasser reduziert. Auf diesem Prozess kann es auch beruhen, wie schon auf S. 153 angenommen wurde, dass

auch hier niemals die volle mögliche Gesamtmenge an H_2O_2 erhalten wird; das Maximum beträgt ähnlich wie bei Versuch 7, S. 153, 83·1 % = etwa 5/6 derselben.

In Bezug auf die Stromintensität ist aus der Tabelle (Silbermengen auf gleiche Zeit bezogen) ersichtlich, dass dieselbe bei Kräften über 1 Daniell stets sehr erheblich grössere Werte hat, als bei solchen unter 1 Daniell; 1 Daniell steht auf der Grenze. Dies Verhalten der Intensität der Konvektionsströme hat schon Helmholtz beobachtet[1]); er schloss aus demselben, dass bei ungefähr 1 Daniell die Okklusion des Wasserstoffs in der Platinkathode beginne. Unsere Versuche zeigen nun, dass bei ungefähr 1 Daniell die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beginnt; man ist daher zu der Annahme berechtigt, dass eben die bei 1 Daniell beginnende Bildung von H_2O_2 auch die Ursache des starken Anwachsens der Stromintensität bei Überschreitung dieser Kraft ist. Die Okklusion des Wasserstoffs dagegen würde man als auch bei niederen elektromotorischen Kräften stattfindend annehmen müssen.

VII. Versuche mit alkalischen Lösungen.

Dem Wasserstoffsuperoxyd ganz analog konstituiert ist Natriumsuperoxyd Na_2O_2. Es war daher zu vermuten, dass die Na-Ionen einer wässerigen Natriumhydroxydlösung an der Kathode mit gelöstem Sauerstoff, analog der Bildung von H_2O_2, Natriumsuperoxyd geben würden. Der Versuch bestätigte die Vermutung; nicht für eine elektromotorische Kraft von 1 Daniell, wohl aber für eine solche von 2 Daniell. Der

Nr.	Elektrom. Kraft	H_2O_2 in mg		Stromdauer	Bemerkungen
		Kathode	Anode		
38	1 Daniell	< 0.020 [2])	0 [2])	162 Stunden	einprozentige Natronlauge aus $NaOH$ alkohol. dep. Platinelektroden, beladen
39	2 „	0·138	0 [3])	96	1·2-prozentige Natronlauge aus metallischem Na Goldelektroden, beladen
40	2 „	0·115	< 0.003 [4])	145	Natronlauge wie (39) Platinelektroden, beladen

[1]) H. v. Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Akad. **11.** März (1880), 741. 755/56. — Wied. Ann. **11,** 737—759 (1880). — Wiss. Abhandl. I, 903. 918.

[2]) Scheidet nach dem Ansäuern aus Jodkalium ziemlich viel Jod ab; die ursprüngliche Natronlauge verhält sich ebenso; enthält wahrscheinlich Chlorsäure.

[3]) Entfärbt nach dem Ansäuern kein Permanganat; scheidet aus KJ aber 1·49 mg Jod aus; die ursprüngliche Natronlauge angesäuert scheidet kein Jod ab.

[4]) Scheidet nach dem Ansäuern aus Jodkalium kein Jod aus.

Nachweis geschah, indem nach Beendigung der Elektrolyse die alkalische Lösung angesäuert wurde; hierdurch wurde Na_2O_2 in H_2O_2 umgesetzt, welches dann durch Titansäure und Kaliumpermanganat nachzuweisen war. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie sonst.

Dass bei (39) an der Anode eine jodausscheidende Substanz entstanden war, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass bei der vorherigen Sauerstoffbeladung der Goldanode mit 2 Bunsenelementen in verdünnter Schwefelsäure Goldoxyd gebildet wird, welches sich dann nachher in der Natronlauge löst und beim Ansäuern die Jodausscheidung veranlasst (s. Richter-Klingers anorgan. Chemie 1895, S. 405).

Eine sichtbare Wasserzersetzung fand bei den 3 vorstehenden Versuchen ebenfalls nicht statt.

Aus den Versuchen (39) und (40) geht unzweifelhaft hervor, dass an der Kathode Natriumsuperoxyd entstanden war.

In Barytwasser war mit 2 Daniell eine Bildung von BaO_2, bezw. nach dem Ansäuern die Anwesenheit von H_2O_2 nicht nachzuweisen; da BaO_2 nicht, wie Na_2O_2, dem Wasserstoffsuperoxyd ganz analog konstituiert ist, wurde sie auch nicht erwartet.

Greifswald und Bonn, im April 1896.

Ueber die Lösungswärme des Chlornatriums.

Von

Ed. Frhr. v. **Stackelberg.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Beziehung zwischen der Löslichkeit einiger Salze und dem äusseren Druck[1]) wurde ich darauf aufmerksam, dass über das Vorzeichen der Lösungswärme des Chlornatriums auseinandergehende Mitteilungen vorliegen, und dass die Änderung dieser Grösse mit steigender Temperatur nicht in einer Abnahme, wie bisher angenommen werden musste, sondern in einer Zunahme besteht.

Mit λ_m soll im folgenden die Wärmemenge bezeichnet sein, die absorbiert wird, wenn ein Gramm eines löslichen Stoffes in eine Lösung eintritt, die bereits auf 100 Teile des Lösungsmittels m Teile desselben Körpers enthält, und deren Menge so gross ist, dass die Mehrauflösung von 1 g den Prozentgehalt m ungeändert lässt.

$\lambda_{m=s}$ ist die „Lösungswärme in gesättigter Lösung“ (s ist deren Prozentgehalt), wie sie nach Multiplikation mit M, dem Molekulargewicht des gelösten Körpers, in die Löslichkeitsgleichungen von van't Hoff, Le Chatelier, Roozeboom, van Laar einzuführen ist, während der andere Grenzwert von $M.\lambda_{m=0}$ bei wässrigen Lösungen als „Lösungswärme in viel Wasser“ bezeichnet worden ist.

Die totale Lösungswärme für die Aufnahme von m g in 100 g des Lösungsmittels ist gegeben durch

$$\Lambda_m = \int_0^m \lambda \, dm$$

Der Messung am leichtesten zugänglich und (ausser von Berthelot und Thomson, die sich auf das Gebiet sehr kleiner Werte von m beschränken) durch zahlreiche Versuche von Winkelmann[2]) und Staub[3])

[1]) Bull. de l'Acad. Imp. de Sc. de St. Petersbourg, Série V, tome IV, Nr. 2, Fevr. 1896. [2]) Pogg. Ann. **149**, 1 (1873). [3]) Dissert. Zürich (1890). — Referat: Beibl. **14**, 494.

bestimmt, sind die (totalen) Lösungswärmen L_1 von 1 g Substanz in wechselnden Mengen des Lösungsmittels, dessen Gehalt nach Aufnahme des gelösten Stoffes prozentisch (m %) angegeben wird, und die sich nach obigem definieren lassen als

$$\left(L_1\right)_0^m = \frac{\Lambda_m}{m},$$

woraus das Differential

$$\lambda_s = \left(\frac{d\,(m\,L_1)}{d\,m}\right)_{m=s}$$

zu berechnen ist, indem man aus den Mittelwerten

$$\left(\lambda\right)_{m'}^{m''} = \left(\frac{m''\,L'' - m'\,L'}{m'' - m'}\right)_{m=s}$$

angenäherte Werte für λ_m bis $m = \frac{m' + m''}{2}$ erhält, und aus der Reihe der λ_m die „Sättigungswärme“ λ_s extrapoliert.

In gleicher Weise, nur mit geringerem Einfluss der Versuchsfehler auf das Endresultat, lassen sich die Staubschen Angaben über L_g verwerten, worunter die Lösungswärme von g g Salz in m'-prozentiger Lösung, die durch die Mehrauflösung m''-prozentig wird, verstanden ist. $\frac{L_g}{g}$ ist also der mittlere Wert von λ_m im Intervall von $m = m'$ bis $m = m''$. Daraus folgt angenähert für $m = \frac{m'' + m'}{2}$

$$\lambda_m = \frac{\left(L_g\right)_{m'}^{m''}}{g}.$$

Mit Hilfe der für Chlornatrium gefundenen Werte von Lg in der Staubschen Tabelle[1]), die noch in der Weise korrigiert sind, dass die Summe der $\frac{L_g}{g}$ jeder Versuchsreihe

$$\sum_0^{m=s} \frac{L_g}{g} = \frac{\Lambda_s}{s} \text{ oder } \left(L_1\right)_0^s$$

gleich dem arithmetischen Mittel aus den $\left(L_1\right)_0^s$-Werten der übrigen Versuche wurden, sind die Zahlen für λ_m in der Tabelle I′ berechnet und in der Kurve I′ kombiniert worden.

Tabelle II′ und Kurve II′ stellen die totale Lösungswärme

$$\Lambda_m = \sum_0^m L_g$$

als Funktion des resultierenden Prozentgehaltes m dar.

[1]) L. c. S. 23.

Aus diesen Kurven ist ersichtlich, dass die Lösungswärme λ_m für konzentrierte Chlornatriumlösungen negativ wird[1]), eine Wärmeentwicklung mithin beim Sättigen einer fast gesättigten Lösung stattfinden muss. Schon Braun hat[2]) aus den damit übereinstimmenden Winkelmannschen Angaben über Λ_m diesen Schluss gezogen, bei einer direkten Beobachtung von λ aber eine Wärmeabsorption, etwa 2 cal., gefunden[3]). Da die Messungen von Staub die Thatsache einer Wärmeentwicklung bei Sättigung einer konzentrierten Lösung trotz der „Unwahrscheinlichkeit" neuerdings bestätigt haben, der Löslichkeitskoëffizient aber für Chlornatrium bei mittleren Temperaturen bekanntlich einen positiven Wert hat, so ist, weil bei einer Temperatursteigerung eine Mehrauflösung unmöglich unter Wärmeentwicklung stattfinden kann, nur eine Schlussfolgerung statthaft: der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit muss in der Nähe der Temperatur, bei welcher die kalorimetrischen Versuche von Winkelmann und Staub ausgeführt worden sind — nämlich bei Null Grad — negativ sein. Einige Grad über dem Gefrierpunkt geht aber die Lösungswärme notwendigerweise durch den Wert $\lambda_s = 0$, um dann, ebenso wie die Löslichkeitsänderung, positiv zu werden[4]).

Nachstehende Tabellen und Kurven I und II enthalten im Auszuge die Resultate einiger darauf bezüglicher Messungen, die ich dank der Freundlichkeit Prof. Ostwalds und Prof. M. Le Blancs im Leipziger II. chemischen Universitätslaboratorium auszuführen die Gelegenheit hatte.

Es wurden in A g Wasser nacheinander g g Kochsalz gelöst; aus den beobachteten, um den Betrag der Ausstrahlungsverluste korrigierten Temperaturerniedrigungen $\Delta\vartheta$ wurde die Lösungswärme L_g berechnet nach

$$\left(L_g\right)_{m'}^{m''} = \left[(A + \frac{m''}{100} A)K + W\right].\Delta\vartheta.$$

m' und m'' sind, wie früher, die prozentischen Verhältnisse,
W der Wasserwert der Kalorimeterteile,
K die spezifische Wärme der resultierenden Lösung, zu deren Auswertung die Thomsonschen Zahlen benutzt wurden.

---

[1]) Analog der Lösungswärme des $CuCl_2.2H_2O$. Reicher und van Deventer: Diese Zeitschr. 5, 564 (1890).

[2]) Wied. Ann. 30, 250 (1887).

[3]) So auch van Deventer und van de Stadt: Diese Zeitschr. 9, 54 (1892). Doch ist deren Zahlenwert —0·23 cal. für die „letzte" oder „theoretische" Lösungswärme (— $M.\lambda_s$, woraus $\lambda_s = 4$ cal.), wie die Autoren angeben, sicher zu gross.

[4]) Die Bestimmung von Braun $\lambda_s = 2$ cal. ist, da ein Wasserkalorimeter benutzt wurde, wahrscheinlich bei Zimmertemperatur ausgeführt worden.

Unter I sind die aus $\frac{(L_g)_{m'}^{m''}}{g}$ berechneten λ_m angegeben neben den zugehörigen Mittelwerten $\frac{m' + m''}{2}$. Die totalen Lösungswärmen Λ_m in der Tabelle II sind berechnet, indem jedes λ_m mit der Mehrauflösung auf 100 g Wasser $(m'' - m')$ multipliziert und die Summen

$$\sum_0^{m''} (m'' - m')\,\lambda_m = \Lambda_{m''}$$

gebildet wurden. Diese Zahlen ergeben die Kurven I und II für die Lösungswärmen des Chlornatriums bei 18°. I' und II' enthalten dieselben Grössen, berechnet aus den Angaben von Staub, für die Temperatur Null Grad.

Die Kurven I'' und II'' endlich stellen die Lösungswärmen λ_m und ihre Integralwerte Λ_m gleichfalls in ihrer Abhängigkeit vom Prozentgehalt m dar — für die Temperatur 50°. Sie folgen aus einer Interpolationsformel von Winkelmann[1]) (von $m = 0$ bis $m = 26$), die sich auf die Lösungswärme von 1 g Chlornatrium in $\frac{100}{m}$ Wasser bezieht:

$$(L_1)_0^m = 6{\cdot}41 - 0{\cdot}07\,m.$$

Die totalen Lösungswärmen bei 50° sind mithin

$$\Lambda_m = m.(L_1)_0^m$$

$$\Lambda_m = 6{\cdot}41\,m - 0{\cdot}07\,m^2 \text{ (Kurve II')},$$

und deren Differentialquotient

$$\frac{d\Lambda}{dm} \text{ oder } \lambda = 6{\cdot}41 - 2 \times 0{\cdot}07\,m \text{ (Kurve I'')}.$$

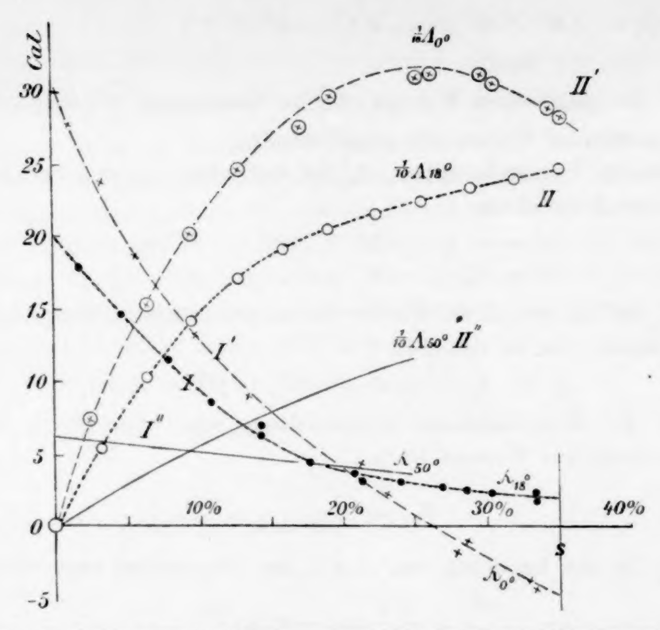
Die Kurve I schneidet die Ordinate über $m = s = 35{\cdot}52\,\%$ etwa im Abstande $(\lambda_s)_{18^0} = +2$, während aus I' annähernd $(\lambda_s)_{0^0} = -4{\cdot}5$ sich ergeben würde, wodurch der Widerspruch zwischen den Angaben von Winkelmann und Staub einerseits und den Bestimmungen von Braun und Deventer mit der Folgerung aus den bekannten Löslichkeitsverhältnissen auf der anderen Seite seine Aufklärung findet.

Aus dem Vergleich der Kurven II, II', II'', ergiebt sich, dass nur die totale Lösungswärme Λ mit zunehmender Temperatur abnimmt[2]):

$$\frac{d\Lambda}{dt} < 0.$$

[1]) L. c. S. 27.

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 234. Für geringe Werte von m muss $\Lambda_m = 0$ werden bei etwa 64°. Nach Berthelot tritt dieses bei 80° ein.



Lösungswärmen des $NaCl$ bei 18°						bei 0° (berechnet nach Staub)			
I.				II.		I'.		II'.	
m'	m''	$\frac{m'+m''}{2}$	λ_m	m	Λ_m	$\frac{m'+m''}{2}$	λ_m	m	Λ_m
0	3·25	1·62	17·9	3·25	57·2	1·32	27·7	2·63	74·0
3·25	6·50	4·87	14·5	6·50	103·7	3·27	23·8	6·55	155·8
6·50	9·75	8·12	11·5	9·75	140·5	6·04	18·7	9·45	203·3
9·75	13·0	11·4	8·5	13·0	167·7	9·82	13·4	13·1	243·6
13·0	16·3	14·6	6·9	16·3	189·8	13·3	9·21	17·1	175·3
12·5	15·8	14·6	6·6			16·4	8·19	19·6	297·3
16·3	19·5	17·9	4·3	19·5	203·6	21·2	4·30	25·4	310·8
15·8	19·0	17·4	4·3			22·9	2·23	26·2	312·1
19·5	22·7	21·1	3·7	22·7	215·8	27·8	— 1·82	30·1	309·4
19·0	22·2	20·6	3·3			28·2	— 1·28	30·2	306·7
22·7	26·0	24·4	3·1	26·0	225·7	32·3	— 3·33	34·5	287·7
22·2	25·5	23·9	3·1			32·8	— 3·84	35·5	284·0
26·0	29·2	27·6	2·6	29·2	234·0				
25·5	32·0	28·8	2·4						
29·2	32·5	30·8	2·4	32·5	241·7				
32·0	35·2	33·6	1·8						
32·5	35·2	33·8	1·2	35·2	247·4				

Dass dieses im allgemeinen der Fall sei, folgt aus den unter Benutzung des ersten Hauptsatzes abgeleiteten Formeln von Person und Kirchhoff über die Abhängigkeit der Reaktionswärmen von der Temperatur, denen zufolge

$Q_t = Q_0 - \left[(M' + M'')C - M'C' - M''C''\right]t.$

M' M'' sind die Mengen,

C' C'' die spezifischen Wärmen der in Verbindung tretenden Körper,

C die spezifische Wärme des resultierenden.

Für die Wärmeabsorption Λ_m bei Auflösung von m g Salz in 100 g Wasser ist einzuführen:

$$\Lambda = -Q \qquad M' = 100 \qquad M'' = m$$
$$C = K_m \qquad C' = 1 \qquad C'' = k.$$

K_m ist die spezifische Wärme der m-prozentigen Lösung, k die des festen Salzes. Es ist demnach

$$\Lambda_t = \Lambda_0 + \left[(100 + m)K_m - 100 - m.k\right]t,$$

und da die Wärmekapazität einer Lösung sehr nahe gleich der des darin enthaltenen Wassers ist[1]):

$$K_m = \frac{100}{100 + m},$$

so folgt für die Änderung von Λ mit der Temperatur angenähert

$$\frac{d\Lambda}{dt} = -m.k$$

und jedenfalls für alle Salze ein negativer Wert dieses Inkrements, da die Abweichungen im Betrage der spezifischen Wärmen vom eingeführten $100/100 + m$ neben $m.k$ sehr klein sind.

Das Differential der totalen Lösungswärme verhält sich aber, wenigstens für konzentriertere Chlornatriumlösungen, umgekehrt: $\frac{d\lambda}{dt} > 0$, wie aus I, I', I'' hervorgeht. Es ist dieses bei der Ableitung der „theoretischen Löslichkeitskurve" zu berücksichtigen. So schliesst Le Chatelier[2]), indem er die Gleichung (in welcher $L = M.\lambda_s$)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{L.C}{A.iRt}$$

nach t differenziert:

$$\frac{d^2C}{dt^2} = \frac{dC}{dt}\left(\frac{1}{L}\cdot\frac{dL}{dt} + \frac{L}{A.iRt^2}\right),$$

aus $\frac{dL}{dt} < 0$ auf einen Vorzeichenwechsel des zweiten Differenzialquotienten

---

[1]) Nach Thomsen: vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 598.

[2]) Equilibres chimiques. Paris 1888. pag. 138.

im Moment, wo der Klammerausdruck gleich Null wird, und auf ein Maximum der Löslichkeit, wenn bei höherer Temperatur mit L oder $\lambda_s = 0$ auch $\frac{dC}{dt} = 0$ wird. Das Beispiel des Chlornatriums beweist, dass dieses nicht im allgemeinen der Fall zu sein braucht. Es lässt sich vielmehr zeigen, dass beide Fälle möglich sind: Die Lösungswärme in gesättigter Lösung kann bei einigen Salzen mit einer Temperaturerhöhung wachsen und bei anderen abnehmen. Um aus der allgemeinen Gleichung für die Reaktionswärmen die entsprechende Beziehung für die Lösungswärmen von 1 g Salz in sehr grosser Menge m-prozentiger Lösung zu bilden, hat man einzuführen, da

$$M' : M'' = \infty : 1 = 100 + m : \Delta m,$$

$$M' = \frac{100 + m}{\Delta m}, \quad M'' = 1, \quad M' + M'' = \frac{100 + m + \Delta m}{\Delta m},$$

$$C' = K_m, \quad C'' = k, \quad C = K_{m+\Delta m},$$

$$Q_t = -\lambda_t, \quad Q_0 = -\lambda_0, \text{ mithin ist}$$

$$\lambda = \lambda_0 + \left[\frac{100 + m + \Delta m}{\Delta m} K_{m+\Delta m} - \frac{100 + m}{\Delta m} K_m - k\right] t,$$

$$= \lambda_0 + \left[K_{m+\Delta m} - k + (100 + m)\frac{K_{m+\Delta m} - K_m}{\Delta m}\right],$$

und da Δm sehr klein ist:

$$\lambda_t = \lambda_0 + (100 + m)\left[\frac{K_m - k}{100 + m} + \left(\frac{dK}{dm}\right)_m\right] t.$$

Es wird also im allgemeinen die Lösungswärme λ_m mit der Temperatur wachsen, sobald

$$\frac{d\lambda_m}{dt} = (100 + m)\left[\frac{K_m - k}{100 + m} + \left(\frac{dK}{dm}\right)_m\right] > 0,$$

was der Fall sein muss, wenn der stets negative Differentialquotient $\frac{dK}{dm}$ seinem absoluten Betrage nach kleiner ist als $\frac{K_m - k}{100 + m}$.

Für das Chlornatrium lässt sich aus den Thomsenschen Angaben über die spezifische Wärme der Lösung dieses Salzes ein angenäherter Wert für $K_{35\%} - K_{34\%} = -0{\cdot}002$ extrapolieren, woraus bei $K_{35\%} = 0{\cdot}785$ $k = 0{\cdot}214$ für die Lösungswärme in gesättigter Lösung sich ergeben würde: $(\lambda_s)_t = (\lambda_s)_0 + 0{\cdot}3t$, $(\lambda_s)_{18^0} - (\lambda_s)_{0^0} = 5{\cdot}4$ cal.

Während nach Winkelmann $K_{35\%} - K_{34\%} = -0{\cdot}0011$

$$(\lambda_s)_{18^0} - (\lambda_s)_0 = 7{\cdot}5 \text{ cal.}$$

Aus den Versuchsdaten wurde gefunden:

$(\lambda_s)_{18^0} = +2$, $(\lambda_s)_0 = -4{\cdot}5$, die Differenz mithin $= 6{\cdot}5$ cal.

In der nachstehenden Tabelle sind aus den Winkelmannschen Interpolationsformeln der spezifischen Wärmen verschiedener Salze die $\frac{d\lambda_m}{dt}$ für einige Konzentrationen berechnet [1]).

	m	K_m	k	$\left(\frac{\partial K}{\partial m}\right)_m$	$\frac{\partial \lambda_m}{\partial t}$
$NaCl$	0	1	0·214	— 0·01079	— 0·293
	26·03	0·807	—	— 0·00367	+ 0·131
	35·52	0·785	—	— 0·00106	+ 0·427
$NaNO_3$	0	1	0·265	— 0·01066	— 0·331
	70·09	0·7121	—	— 0·00223	+ 0·067
KCl	0	1	0·173	— 0·01149	— 0·322
	29·4	0·7529	—	— 0·00511	— 0·081
KNO_3	0	1	0·239	— 0·01039	— 0·278
	19·8	0·8484	—	— 0·00473	+ 0·042
NH_4Cl	0	1	0·373	— 0·01114	— 0·487
	25·0	0·8003	—	0·00454	— 0·140

Der Temperaturkoëffizient der Lösungswärme λ_m ist nach der letzten Kolonne der Tabelle negativ, wenn es sich um die Auflösung des Salzes in Wasser, mithin auch in verdünnten Lösungen handelt. Die Aufnahme aber des festen Salzes in konzentrierte oder gesättigte Lösung ist von einer Wärmetönung begleitet, die meist in geringerem Masse von der Temperatur beeinflusst wird, und ausser bei dem Chlornatrium ist noch bei den Acetaten des Kaliums und Natriums der Sinn dieser Abhängigkeit der entgegengesetzte: λ_s nimmt mit steigender Temperatur zu.

Für diese Salze gelten mithin die Schlussfolgerungen Le Chateliers nicht. Die für die theoretische Kurve in Betracht kommende Lösungswärme geht durch den Wert Null nicht von einer Wärmeabsorption in eine Wärmeentwicklung über, sondern im entgegengesetzten Sinne [2]). In den Löslichkeitskurven würde dieser Punkt nicht einem Maximum, sondern einem Minimum entsprechen. Er liegt jedoch für die Acetate wegen der geringen Grösse von $\frac{\partial \lambda}{\partial t}$ neben λ zu weit unter 0°, so dass die Schlussfolgerung wegen der Inkonstanz der spezifischen Wärmen unsicher und die experimentelle Verifikation unmöglich erscheint.

---

[1]) λ_m bei $m = 0$ ist die Lösungswärme von 1 g Salz in „viel Wasser" oder die „erste Lösungswärme" nach Deventer.

[2]) Le Chatelier, l. c. S. 143, 165.

Für das Chlornatrium bestätigen die mitgeteilten Kurven in der That, dass die Lösungswärme in gesättigter Lösung zwischen 0° und 18° von negativen Werten durch Null in positive übergeht. In der Nähe des Punktes, wo $\lambda = 0$, ist aber der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit von sehr geringem Betrage. Vergleicht man die experimentellen Daten über den Gehalt der gesättigten Kochsalzlösungen[1], so findet man so nahe bei einander liegende Werte — unter anderen auch mit der Temperatur abnehmende[2] — dass sich nichts Sicheres über einen etwaigen Wechsel im Vorzeichen des Temperaturkoëffizienten entnehmen lässt. Noch zwischen 15° und 55° ist die Zunahme des Gehalts in 100 g der Lösung nach Etard[3] nicht grösser als von 26·7 zu 26·8 %. Dazu kommt, dass die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes schon etwa bei 0° von der Kurve des Hydrats $NaCl.2H_2O$ geschnitten wird[4].

---

[1] Raupenstrauch, de Coppet, Andreä, angeführt in Dammer, Chemie (2) II, 128.

[2] Raupenstrauchs „zweite Methode". — Moeller, Pogg. Ann. 117.

[3] Ann. de Chim. et de Phys. (2) **7**, 532 (1895).

[4] Étard, l. c.

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Victor Rothmund.

(Aus Öfversigt af kongl. Vetenskaps-Akadem. Förhandlingar 1896, Nr. 1, Stockholm.)

Während die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes vom Druck schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, besitzen wir nur sehr dürftige Erfahrungen darüber, in welcher Weise der Druck die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Dass bei Gasen dieser Einfluss sehr bedeutend sein kann, hat eine Untersuchung von Bodenstein[1]) gezeigt; dagegen müssen wir bei Lösungen von vornherein erwarten, dass wir recht hohe Drucke anzuwenden haben, wenn wir eine Einwirkung finden wollen, da ja die Flüssigkeiten in allen ihren Eigenschaften gegen Druck viel weniger empfindlich sind, als die Gase. Darauf ist es auch zurückzuführen, dass von den bisher auf diesen Punkt gerichteten Untersuchungen erst eine einzige zu einem positiven Ergebnis geführt hat.

Schon Berthelot und Péan de Saint Gilles[2]) haben die Frage studiert, ob die Esterbildung unter dem Einfluss höheren Druckes mit veränderter Geschwindigkeit vor sich geht. Sie wollten namentlich feststellen, ob die grosse Schnelligkeit, mit welcher so viele Reaktionen in zugeschmolzenen Röhren vor sich gehen, einem spezifischen Einfluss des hohen Druckes zuzuschreiben oder ob sie bloss auf Rechnung der hohen Temperatur zu setzen sei, welche diese Versuchsanordnung zu erreichen gestattet. Die Versuche entschieden in letzterem Sinne: bei Anwendung eines Druckes von 50—100 Atmosphären war kein erheblicher Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu beobachten. Auch van't Hoff[3]) hat die Frage untersucht. Er fand, dass durch einen Druck von 6 Atmosphären die Zersetzungsgeschwindigkeit der Dibrombernsteinsäure durch Wasser keine merkliche Änderung erleidet. Dass aber eine Einwirkung

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 116 (1894).
[2]) Ann. de chimie et physique (3) **66**, 40 (1862).
[3]) Études de dynamique chimique S. 42.

des Druckes vorhanden ist, wenn sie auch im gegebenen Fall sich der Beobachtung entzieht, hat van't Hoff bereits ausgesprochen.

Durch Anwendung bedeutend höherer Drucke ist es Röntgen[1]) gelungen, einen Einfluss des Druckes auf die Geschwindigkeit, mit welcher Rohrzucker durch Salzsäure invertiert wird, nachzuweisen. Es ergab sich das merkwürdige Resultat, dass diese Reaktion unter einem Druck von 500 Atmosphären merklich langsamer vor sich geht als unter dem Druck von 1 Atmosphäre. Röntgen deutet die Erscheinung dahin, dass durch den erhöhten Druck die elektrolytische Dissociation der Säure verkleinert wird und infolgedessen die Geschwindigkeit der Reaktion, die bekanntlich der Konzentration der Wasserstoffionen annähernd proportional ist, abnimmt. Diese Annahme widerspricht indes andern Erscheinungen. Aus einer von Planck[2]) abgeleiteten Formel ersieht man, dass die Dissociationskonstante durch Erhöhung des Druckes zunimmt, wenn der Vorgang der Dissociation mit einer Volumenverminderung verbunden ist; letzteres ist allgemein der Fall[3]). Zu dem gleichen Resultat führte eine von Fanjung[4]) ausgeführte Messung von Leitfähigkeiten unter verschiedenen Drucken. Bei einer stark dissociierten Säure ist freilich die Änderung der Anzahl der Wasserstoffionen durch erhöhten Druck recht gering[5]). Trotzdem sollte man eher eine Beschleunigung als eine Verzögerung der Reaktion erwarten, da abgesehen von einer Änderung des Dissociationszustandes jedenfalls die Konzentration der Säure durch die Kompression zunimmt.

Eine etwas eingehendere Untersuchung der Einwirkung des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit schien um so mehr von Interesse zu sein, als Chroustchoff[6]) auf Grund der Resultate Röntgens Einwände gegen die Dissociationstheorie erhob, während andererseits Tammann[7]) die Richtigkeit der Versuche bezweifelte und die Vermutung aussprach, die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten seien durch Temperaturschwankungen bedingt.

Zur Aufklärung über diese Punkte einiges beizutragen, war der erste Zweck der vorliegenden Untersuchung; es mussten zunächst die Versuche über die Zuckerinversion so weit geführt werden, dass sich

---

[1]) Wied. Ann. 45, 98 (1892).
[2]) Wied. Ann. 32, 495 (1887).
[3]) Drude und Nernst, Diese Zeitschr. 15, 82 (1894).
[4]) Diese Zeitschr. 14, 673 (1894).
[5]) Tammann, Diese Zeitschr. 17, 727 (1895).
[6]) Introduction à l'étude des équilibres chimiques p. 249. Paris 1894.
[7]) Diese Zeitschr. 14, 443 (1894).

die Geschwindigkeitskonstante und die etwaige Beeinflussung derselben durch den Druck berechnen liess; dann schien es wünschenswert, auch eine andere Reaktion in dieser Richtung zu studieren; ich wählte dazu die Katalyse eines Esters.

Die Versuche wurden während des Sommers 1895 im physikalischen Institut der Stockholmer Hochschule angestellt; dem Chef desselben, Herrn Professor Sv. Arrhenius, spreche ich hiermit für seine liebenswürdige Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank aus.

Versuche.

Bei den Versuchen über die Inversion des Zuckers liess ich die Reaktion in weiten Glasröhren von etwa 100 ccm vor sich gehen, die an beiden Enden ausgezogen waren; das obere Ende war mit einem Stück Gummischlauch und einem Glasstab verschlossen, der untere umgebogene Teil war offen und mündete unter Quecksilber. Wenn zum Zweck der Messung Lösung herausgenommen werden sollte, wurde zunächst zwischen das obere Ende und den Glasstab ein Quetschhahn gebracht, hierauf an Stelle des Glasstabs die Spitze einer 10 ccm-Pipette eingesetzt und dieselbe durch Saugen gefüllt. Für die herausgenommene Flüssigkeit trat Quecksilber ein, ohne dass je Luft in das Gefäss gelangte. Eine derartige Versuchsanordnung dürfte sich vielleicht auch in manchen andern Fällen empfehlen, namentlich bei flüchtigen Stoffen.

Die Versuchsgefässe standen in einem mit Wasser gefüllten eisernen Cylinder von ca. $1^1/_2$ cm Wandstärke, der durch ein enges Messingrohr mit der Druckpumpe in Verbindung stand. Der Verschluss des Cylinders geschah mittels eines starken eingeschraubten Deckels, in dem sich ein Messingventil befand, um der Luft den Austritt zu gestatten. Es ist von Wichtigkeit, dass keine Luft im Apparat zurückbleibt, nicht nur weil dadurch die Arbeit des Pumpens erleichtert wird, sondern hauptsächlich weil durch die Kompression der Luft eine bedeutende Temperaturerhöhung eintreten kann. Der Druck wurde erzeugt durch eine Cailletetsche Pumpe von Ducretet et Co. in Paris; das Manometer war von Schäffer und Budenberg in Stockholm geliefert und mit einem Normalmanometer verglichen worden. Der Apparat schloss nicht vollkommen dicht, so dass der Druck während einer Versuchsreihe langsam abnahm, doch konnte derselbe durch Nachschrauben auf etwa 20 Atmosphären konstant erhalten werden, was für meine Zwecke genügend war.

Auf Konstanz der Temperatur musste natürlich grosse Sorgfalt ver-

wendet werden. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, damit das aus der Pumpe eintretende Wasser keine Temperaturänderungen verursachte. Der Cylinder befand sich in einem grossen Wasserbad, das durch zwei Wittsche Rührer umgerührt wurde. Die Temperatur war auf $\pm$ 0·1° konstant. Die Temperaturerhöhung infolge der Kompression braucht nicht berücksichtigt zu werden, denn dieselbe beträgt bei Zimmertemperatur für einen Druck von 500 Atm. nur etwa 0·5°, und diese Temperaturdifferenz ist nach etwa 10 Minuten ausgeglichen; es kommt natürlich nur die Temperaturerhöhung bei der ersten Kompression in Betracht.

Die Menge des invertierten Zuckers wurde in bekannter Weise mittels eines Laurentschen Halbschattenapparates gemessen. Um die Reaktion momentan zu unterbrechen, brachte ich die mit der Pipette herausgenommenen 10 ccm der Lösung in ein fast zur Hälfte mit Natriumacetatlösung gefülltes Kölbchen von 20 ccm und füllte dann mit Acetatlösung bis zur Marke an. Dadurch wird die Säure so geschwächt, dass die Reaktion, wie ich mich überzeugt habe, während ½ Stunde gar nicht mehr fortschreitet; es konnte also der Cylinder geschlossen, der Druck wieder hergestellt und dann erst polarisiert werden.

Die Zeit, während welcher der Cylinder offen stand, betrug jedesmal etwa 10 Minuten. Bei der Zuckerinversion ist, wie sich zeigen wird, der Einfluss des Druckes so gering, dass für diese Zeit keine Korrektion angebracht zu werden braucht. Wohl aber muss berücksichtigt werden, dass durch die Kompression die Konzentration der Säure vermehrt wird; da diese Korrektion nicht viel mehr als 2% beträgt, können wir statt des Kompressionskoëffizienten der Lösung, der nicht genau bekannt ist, denjenigen des Wassers (0·000046 pro Atmosphäre) einführen, um die Konstante auf normale Säure zu reduzieren.

Um möglichst vergleichbare Zahlen zu erhalten, namentlich um den Einfluss kleiner Temperaturschwankungen zu eliminieren, habe ich jedesmal einen Parallelversuch ohne Anwendung von Druck ausgeführt; indem in das Wasserbad neben den Cylinder auch eine Versuchsröhre gebracht und die Reaktionsgeschwindigkeit in derselben gemessen wurde.

Als Anfangspunkt der Reaktion wurde der Zeitpunkt gerechnet, in welchem die 40% Zuckerlösung mit der doppeltnormalen Säure vermischt wurde. Die Drehung des nicht invertierten Zuckers wurde durch einen eigenen Versuch bestimmt. Die Drehung nach vollendeter Inversion wurde nach mindestens 4-tägigem Stehen gemessen und zwar sowohl von der Lösung, die unter Druck gestanden hatte, als auch von derjenigen des Parallelversuchs; aus beiden Zahlen, die stets nur sehr

wenig differierten, wurde das Mittel genommen. Es wurde also stets für die erste und die letzte Messung bei dem Versuch unter Druck der gleiche Wert wie bei dem Vergleichsversuch benutzt.

In den folgenden Tabellen ist oben der Druck p und die Versuchstemperatur t angegeben. In der ersten Spalte steht die Zeit in Minuten, in der zweiten die beobachtete Drehung, in der dritten die nach der Wilhelmyschen Formel mit Anwendung dekadischer Logarithmen berechnete Konstante multipliziert mit 10^6. Rechts davon steht der ohne Anwendung von Druck, sonst aber unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführte Parallelversuch. Aus den Konstanten wurde das Mittel genommen und an demselben die oben erwähnte Korrektion angebracht. Die Konstante der Reihe unter Druck wurde durch die Konstante des Vergleichsversuches dividiert. Dieser Quotient h ist von allen Nebeneinflüssen wie Temperaturschwankungen u. s. w. unabhängig und wird daher den folgenden Betrachtungen zu Grunde gelegt werden.

20% Rohrzucker, normale Salzsäure.

ϑ	α	$k \cdot 10^6$	ϑ	α	$k \cdot 10^6$
Tab. 1.	$p = 250$	$t = 16$		$p = 1$	
0	13°26′		0	13°26′	
118	6°50′	1696	156	5°13′	1713
193	3°54′	1714	210	3°26	1693
383	− 0°22′	1675	396	− 0°41′	1708
483	− 1°36′	1652	492	− 1°50′	1694
∞	− 4°27′		∞	− 4°27′	
	Mittel	1684			1702
	korr.	1664			
		$h = 0.978$			
Tab. 2.	$p = 500$	$t = 15$		$p = 1$	
0	13°27′		0	13°27′	
89	9°4 ′	1366	113	7°55′	1415
166	6°9 ′	1373	202	4°45′	1425
254	3°40′	1348	262	3°9 ′	1415
∞	− 4°30′		∞	− 4°30′	
	Mittel	1362			1418
	korr.	1331			
		$h = 0.938$			
Tab. 3.	$p = 500$	$t = 15$		$p = 1$	
0	13°27′		0	13°27′	
76	9°37′	1375	88	9°2 ′	1397
175	5°50′	1372	151	6°26′	1426
∞	− 4°30′		202	4°46′	1420
			∞	− 4°30′	
	Mittel	1373			1414
	korr.	1342			
		$h = 0.949$			

Man sieht aus diesen Versuchen deutlich, dass **die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung des Druckes vermindert wird**, und zwar um etwa 1 % für 100 Atmosphären. Dies Resultat steht in voller Übereinstimmung mit den Beobachtungen Röntgens.

Wenn diese Verlangsamung einer Verminderung der Stärke der Säure durch den Druck zuzuschreiben war, so musste sich die gleiche Erscheinung bei allen Reaktionen zeigen, welche durch Säuren katalytisch beschleunigt werden. Ich hoffte also durch die Untersuchung einer andern derartigen Reaktion hierüber Aufklärung zu erhalten und wählte zu diesem Zweck die Katalyse von Estern. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie oben, nur die Dimensionen der Versuchsgefässe waren kleiner: die Röhren fassten 30 ccm, die Pipette 3·40 ccm. Die Menge des zersetzten Esters wurde durch Titration mit 0·1121-norm. Barytwasser gemessen. Durch Einfliessenlassen des Inhalts der Pipette in eine Schale mit kaltem Wasser wurde die Reaktion gehemmt und hierauf sofort die Titration vorgenommen. Der Anfangstiter wurde sogleich nach dem Vermischen der Flüssigkeiten bestimmt. Ich untersuchte eine 5 % Lösung von Methylacetat in normaler Salzsäure unter einem Druck von 500 Atmosphären und eine ebenso starke Lösung von Äthylacetat unter verschiedenen Drucken, alles bei einer Temperatur von 14°. In den folgenden Tabellen steht in der zweiten Spalte die Menge a des verbrauchten Barytwassers, sonst ist die Anordnung und Bezeichnung die gleiche wie oben; rechts steht wieder der ohne Anwendung von Druck ausgeführte Parallelversuch. — An den Konstanten müssten eigentlich 2 Korrektionen angebracht werden: eine, wie oben, wegen der Kompression der Lösungen und eine zweite, die wir bei den obigen Versuchen vernachlässigen konnten, wegen der Zeit, während welcher der Cylinder zum Zweck der Messung geöffnet war. Ich habe mich jedoch überzeugt, dass sich die beiden Korrektionen bis auf wenige Einheiten der vierten Decimale aufheben, und es deshalb unterlassen sie anzubringen.

5 % Methylacetat, normale Salzsäure.

Tab. 4. $p = 500$ $t = 14$ $p = 1$

ϑ	a	$k \cdot 10^6$	ϑ	a	$k \cdot 10^6$
0	30·93		0	30·93	
75	34·20	1293	97	34·30	1031
105	35·34	1300	122	35·09	1044
253	39·49	1271	265	38·70	1057
342	41·52	1323	335	40·03	1054
∞	47·29		∞	47·29	
		Mittel 1297			1046

$h = 1{\cdot}240$

5 % Äthylacetat, normale Salzsäure.

Tab. 5. $p = 100$ $t = 14$ $p = 1$

ϑ	a	$k \cdot 10^6$	ϑ	a	$k \cdot 10^6$
0	30·32		0	30·32	
145	35·01	1132	155	35·11	1086
204	36·39	1112	213	36·40	1069
344	38·98	1097	359	39·12	1078
419	40·06	1097	430	40·12	1080
505	41·11	1105	510	41·05	1081
∞	45·24		∞	45·24	
	Mittel	1109			1079

$h = 1{\cdot}028$

Tab. 6. $p = 200$ $t = 14$ $p = 1$

ϑ	a	$k \cdot 10^6$	ϑ	a	$k \cdot 10^6$
0	30·40		0	30·40	
167	35·64	1131	179	35·70	1071
222	37·05	1162	236	36·97	1074
265	37·85	1142	276	37·75	1075
418	40·31	1144	429	40·01	1055
508	41·34	1141	517	41·06	1063
∞	45·25		∞	45·25	
	Mittel	1144			1068

$h = 1{\cdot}071$

Tab. 7. $p = 300$ $t = 14$ $p = 1$

ϑ	a	$k \cdot 10^6$	ϑ	a	$k \cdot 10^6$
0	30·35		0	30·35	
148	35·36	1201	158	35·20	1084
227	37·28	1196	239	37·08	1092
385	40·16	1210	395	39·63	1071
443	40·85	1195	454	40·36	1065
508	41·52	1183	515	41·14	1085
∞	45·26		∞	45·26	
	Mittel	1197			1079

$h = 1{\cdot}110$

Tab. 8. $p = 400$ $t = 14$ $p = 1$

ϑ	a	$k \cdot 10^6$	ϑ	a	$k \cdot 10^6$
0	30·45		0	30·45	
137	35·34	1271	146	34·96	1080
200	36·97	1260	210	36·51	1088
254	38·18	1261	266	37·66	1089
405	40·63	1247	418	39·97	1069
481	41·59	1260	487	40·91	1093
∞	45·26		∞	45·26	
	Mittel	1260			1084

$h = 1{\cdot}163$

Tab. 9. $p = 500$ $t = 14$ $p = 1$

ϑ	a	$k \cdot 10^6$	ϑ	a	$k \cdot 10^6$
0	30·34		0	30·34	
105	34·27	1270	96	33·54	1096
140	35·42	1295	151	34·92	1059
294	39·09	1310	306	38·28	1082
372	40·27	1285	377	39·39	1079
∞	45·22		∞	45·22	
	Mittel	1290			1079

$h = 1{\cdot}196$

Die Versuche ergeben das überraschende Resultat, dass in dem vorliegenden Fall die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Druck sehr bedeutend erhöht wird. Die Konstanten wachsen annähernd linear mit dem Druck, indes schliesst sich eine Exponentialformel den Beobachtungen etwas besser an. In der folgenden Tabelle stehen in der ersten Spalte die Drucke, in der zweiten die beobachteten h, unter ber$_1$ die nach der linearen Formel $h = 1 + b_1 p$, unter ber$_2$ die nach der Formel $\log h = b_2 p$ berechneten Werte von h. In beiden Fällen ist die Konstante aus dem Wert für 300 Atmosphären bestimmt. Es ist dann $b_1 = 0{\cdot}000368$, $b_2 = 0{\cdot}000151$.

Tabelle 10.

p	$h_{\text{beob.}}$	$h_{\text{ber.}_1}$	Diff.	$h_{\text{ber.}_2}$	Diff.
100	1·028	1·037	— 9	1·035	— 7
200	1·071	1·074	— 3	1·072	— 1
300	1·110	(1·110)		(1·110)	
400	1·163	1·147	+ 16	1·149	+ 14
500	1·196	1·184	+ 12	1·190	+ 6

Wie man sieht, stimmen die nach der zweiten Formel berechneten h etwas besser mit den beobachteten überein, jedoch kann man natürlich bei dem verhältnismässig geringen Umfang des durchmessenen Intervalls keine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln treffen.

Es ist eine namentlich von Arrhenius[1]) näher studierte, in ihren Ursachen noch sehr rätselhafte Erscheinung, dass Zusatz von Neutralsalzen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht; ebenso verhalten sich Säuren abgesehen von dem katalytischen Einfluss der Wasserstoffionen. Es wäre nun denkbar, dass der Einfluss des Druckes sich gerade auf diese Wirkung erstreckt. Um diese Vermutung zu prüfen, untersuchte ich die Zuckerinversion und die Katalyse des Äthylacetats unter Zusatz von 1 Mol. Chlorkalium auf 1 Liter, sonst unter genau den gleichen Bedingungen wie oben; das Barytwasser war wie bei allen folgenden Versuchsreihen 0·1025-normal. Es ergab sich:

ϑ	α	$k.10^6$	ϑ	α	$k.10^6$
20% Rohrzuckerlösung, normale Salzsäure.					
Tab. 11. $p = 500$		$t = 16$		$p = 1$	
0	13°22′		0	13°22′	
106	6°39′	1885	88	7°24′	1959
179	3°42′	1836	160	4°8′	1908
237	1°50′	1834	215	2°4′	1950
400	— 1°31′	1834	394	— 1°52′	1986
∞	— 4°53′		∞	— 4°53′	
		Mittel 1847			1951

$h = 0{\cdot}946$

[1]) Diese Zeitschr. 1, 110 (1887); 4, 237 (1889).

ϑ	a	$k.10^6$	ϑ	a	$k.10^6$

5 % Äthylacetat, normale Salzsäure.

Tab. 12.	$p = 500$		$t = 16$	$p = 1$	
0	32·30		0	32·70	
153	39·40	1534	164	38·98	1313
191	40·59	1538	202	39·89	1277
342	43·87	1512	352	42·99	1265
407	44·90	1524	412	43·92	1266
∞	48·75		∞	48·75	
		Mittel 1527			1281

$h = 1{\cdot}192$

Man sieht, dass die relative Steigerung h durch den Druck von der oben (Tab. 2, 3 und 9) gefundenen nicht abweicht, dass also die oben ausgesprochene Vermutung über die Salzwirkung sich nicht bestätigt.

Ich untersuchte ferner, ob bei Änderung der Konzentration der Säure und des Esters die Wirkung des Druckes die gleiche bleibt. Es ergaben sich folgende Resultate:

8 % Äthylacetat, normale Salzsäure.

Tab. 13.	$p = 500$		$t = 14$	$p = 1$	
0	32·87		0	32·87	
174	43·01	1302	189	42·28	1088
243	45·69	1290	258	44·80	1094
297	47·51	1291	314	46·45	1086
479	51·82	1291	503	50·82	1096
542	52·80	1284	557	51·63	1086
∞	57·83		∞	57·83	
		Mittel 1292			1090

$h = 1{\cdot}186$

5 % Äthylacetat, 1·5-normale Salzsäure.

Tab. 14.	$p = 500$		$t = 14$	$p = 1$	
0	49·40		0	49·40	
91	54·73	1998	107	54·89	1763
152	57·46	2078	170	57·38	1831
223	59·59	2063	247	59·32	1776
386	62·46	2043	405	61·85	1716
453	63·11	2024	460	62·39	1689
∞	65·00		∞	65·00	
		Mittel 2041			1735

$h = 1{\cdot}195$

Die hier gefundenen Werte für h (1·186 und 1·195) stimmen mit dem Wert 1·196 der Tab. 9 nahe überein; es zeigt sich also, dass die Einwirkung des Druckes mit der Konzentration sowohl der Säure als des Esters sich nicht merklich ändert.

Endlich führte ich noch eine Versuchsreihe mit Salpetersäure aus; es ergab sich:

5% Äthylacetat, normale Salpetersäure.

Tab. 15. $p = 500$ $t = 14$ $p = 1$

ϑ	a	$k \cdot 10^6$	ϑ	a	$k \cdot 10^6$
0	32·71		0	32·71	
100	36·38	1157	113	36·19	964
169	38·34	1143	177	37·74	948
242	40·06	1134	253	39·49	971
403	42·93	1135	411	42·17	976
480	43·91	1132	487	43·05	959
∞	48·40		∞	48·40	
		Mittel 1140			964

$h = 1{\cdot}183$

Auch dieser Wert von h weicht wenig von den oben erhaltenen ab, und so zeigt dieser Versuch, dass die starke Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Druck sich nicht bloss bei Anwendung von Salzsäure geltend macht.

Diskussion der Resultate.

Die mitgeteilten Versuche haben ergeben, dass die Einwirkung des Druckes auf die Geschwindigkeit von Reaktionen, die unter dem katalytischen Einfluss von Säuren vor sich gehen, sogar dem Sinne nach verschieden sein kann; daraus folgt, dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Druck nicht oder wenigstens nicht allein auf der Änderung beruht, welche der Dissociationsgrad der Säure erfährt; dass letzteres der Fall sei, ist bisher wohl ziemlich allgemein angenommen worden: Röntgen[1]), Tammann[2]) und Chroustchoff[3]) sind von dieser Annahme ausgegangen. Wenn letzterer Forscher auf Grund dieser Voraussetzung die Dissociationstheorie angegriffen hat, so dürften seine Einwände jetzt auch ihre Berechtigung verloren haben.

Es fragt sich nun, ob wir zur Erklärung der Beobachtungen dem Druck eine direkte Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zuzuschreiben genötigt sind. Nach unsern jetzigen Anschauungen kann man sich nicht leicht eine Vorstellung von einer derartigen Einwirkung machen. Wohl aber ist es bekannt, dass der Druck ein Gleichgewicht zu verschieben im stande ist. Und somit erscheint es wahrscheinlicher, dass der Einfluss des Druckes sich zunächst auf ein Gleichgewicht erstreckt und dadurch mittelbar auf die Geschwindigkeit einwirkt. Dass

[1]) Wied. Ann. **45**, 98 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. **14**, 673 (1894).
[3]) L. c. S. 249.

es nicht das Gleichgewicht zwischen der nicht dissociierten Säure und ihren Ionen ist, das dem Einfluss des Druckes unterliegt, haben die Versuche gezeigt. Wir werden also zu der Vermutung geführt, dass das sich ändernde Gleichgewicht die sich umwandelnden Stoffe, also den Rohrzucker und den Ester betrifft. Es steht dies in überraschendem Einklang mit einer Hypothese, welche vor einiger Zeit von Arrhenius[1]) aufgestellt worden ist, um das rapide Wachsen der Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur zu erklären. Arrhenius hatte die Annahme gemacht, dass z. B. bei der Zuckerinversion nur ein Teil des Zuckers sich in einem „aktiven", d. h. zur Inversion fähigen Zustand befinde, dessen Menge gegen die des „inaktiven" Zuckers sehr klein sei. Aus dieser Annahme hat er eine Formel für die Abhängigkeit der Konstante von der Temperatur abgeleitet, welche mit den Beobachtungen gut übereinstimmt. Gehen wir von dieser Hypothese aus, so müssen wir uns denken, dass das Gleichgewicht zwischen den aktiven und den inaktiven Molekeln durch den Druck geändert wird. Bei dem Rohrzucker nimmt durch erhöhten Druck die Menge der aktiven Molekeln ab, das spez. Volumen der Lösung derselben muss also grösser sein als das der Lösung der inaktiven. Bei dem Ester liegt der umgekehrte Fall vor.

Für die Verschiebung einer Gleichgewichtskonstante durch den Druck hat Planck[2]) die Formel

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = \frac{\Delta v}{RT}$$

abgeleitet, wobei Δv die Volumenänderung beim Übergang von dem einen System in das andere bedeutet.

Nehmen wir in erster Annäherung Δv als unabhängig vom Druck an, so können wir die Gleichung integrieren. Der Gleichgewichtskonstanten K zwischen den aktiven und inaktiven Molekeln ist unsere Geschwindigkeitskonstante h proportional[3]). Setzen wir diese statt K ein, so wird die Integrationskonstante 0 und wir erhalten

$$\ln h = \frac{\Delta v}{RT} p.$$

Oben ist gezeigt worden, dass eine derartige Formel mit den Beobachtungen in Einklang steht, wodurch unsere Hypothese wenn auch nicht bewiesen, doch gestützt wird. Die Konstante b_2, welche sich aus

[1]) Diese Zeitschr. 4, 233 (1889).

[2]) Wied. Ann. 32, 495 (1887).

[3]) Arrhenius, l. c.

den Versuchen $=0{\cdot}000151$ ergab, würde dann, mit RT multipliziert und auf natürliche Logarithmen umgerechnet, die Abnahme des spezifischen Volumens angeben, welche beim Übergang des „inaktiven“ Esters in den „aktiven“ stattfindet.

Als Resultat der Untersuchung hat sich ergeben, dass erhöhter Druck einen beschleunigenden oder einen verzögernden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben kann; bei der Zuckerinversion hatte dieselbe bei einem Druck von 500 Atmosphären um etwa 5% abgenommen, bei der Verseifung sowohl von Methyl- als von Äthylacetat um ungefähr 20% zugenommen; bei Zusatz von Chlorkalium oder bei einer Änderung der Konzentration der Säure oder des Esters war die Einwirkung des Druckes nicht merklich verschieden. Die Annahme, dass der Druck nur die Stärke der Säure ändere, wird durch diese Beobachtungen widerlegt, dagegen liess sich im Anschluss an eine von Arrhenius aufgestellte Hypothese eine Erklärung der Erscheinung geben.

Die Thätigkeit der Niere im Lichte der Theorie des osmotischen Drucks.

Von

G. Tammann.

Es ist bekannt, dass die Hauptbestandteile des Harns nicht in der Niere gebildet werden, sondern nur in derselben aus dem Blute zur Ausscheidung gelangen.

Vergleicht man die quantitative Zusammensetzung des Blutserums und des Harns beim Menschen, so fällt vor allen Dingen auf, dass Eiweissstoffe und Traubenzucker im normalen Harn fehlen, und dass fast alle anderen Bestandteile des Blutplasmas sich in grösserer Konzentration im Harne als im Blutplasma finden. Besonders stark ist die Menge des Harnstoffs im Harne gegenüber der im Blut vermehrt. Das Verhältnis der Mengen verschiedener Stoffe im Harn und im Blutplasma ist sehr verschieden. Hiervon kann man sich durch Vergleichung der Konzentration der Harn- und Blutbestandteile in folgender Tabelle überzeugen. Diese Zusammenstellung soll zur Orientierung betreffs der Qualitäts- und Quantitätsänderungen bei der Bildung von Harn aus dem Blutplasma dienen. Die folgenden Daten sind dem Lehrbuch f. physiologische Chemie von O. Hammarsten 1895, S. 472, entlehnt. Die anorganischen Bestandteile des Blutserums sind nach einer Analyse von C. Schmidt (l. c. S. 145) berechnet, die übrigen nach Angaben anderer Autoren aufgeführt (l. c. S. 107), dieselben beziehen sich nur zum Teil auf Menschenblut.

	1000 Teile Menschenharn enthalten	1000 Teile Blutserum enthalten
Eiweissstoffe	0	85
Fette	0	1—10
Traubenzucker	0	1—1·5
Harnsäure	0·5	0·5—1·0
Kreatinin resp. Kreatin	0·7	0·7
Übrige organische Stoffe	1·7	5·0
Na	3·9	1·5
K	1·8	0·2
NH_3	0·5	—

	1000 Teile Menschenharn enthalten	1000 Teile Blutserum enthalten
Ca	0·1	0·1
Mg	0·2	0·05
Cl	6·0	3·5
SO_4	1·7	—
PO_4	2·1	0·2
Übrige anorganische Stoffe	0·1	—

Es fragt sich nun, ob und mit welchen Mitteln es möglich ist, aus dem Blutplasma eine Lösung von der Zusammensetzung des Harns künstlich herzustellen.

Mit Hilfe von Druckfiltern konstruiert aus Material verschiedener Permeabilität für die verschiedenen Harnbestandteile liesse sich diese Aufgabe in sehr mannigfacher Weise lösen. Wäre uns die Permeabilität der einzelnen anatomischen Elemente der Niere bekannt, so könnte man den speziellen Weg, auf dem die Niere aus Blut Harn bereitet, angeben. Diese Eigenschaft ist aber auf direktem Wege nicht festzustellen, wir müssen daher auf einem Umwege zum Ziel zu gelangen suchen.

Wendet man zur Filtration des Blutplasmas Filter verschiedener Permeabilität an, so werden die Drucke, welche zum Durchpressen der verschiedenen Plasmafiltrate je nach dem Wege, welchen man zur Erreichung des Endziels wählt, sehr verschieden sein. Jeder der eingeschlagenen Wege wird durch seine Druckgrössen und die denselben entsprechenden Arbeitsgrössen charakterisiert sein. Nun sind aber die bei der Harnbildung in Betracht kommenden Drucke bekannt, die osmotischen Partialdrucke der Lösungskomponenten des Plasmas und des Harns angebbar, daher müssen wir bei einem Vergleich jener mit diesen zu einer Einschränkung der mannigfachen Möglichkeiten, die unser Problem zulässt, gelangen.

Um von einer Lösung mittels eines Druckfilters aus semipermeabelem Stoffe eine auch nur sehr geringe Menge Lösungsmittel abzupressen, muss der äussere auf die Filterwände wirkende Druck p grösser sein, als der osmotische Druck der Lösung π. Diesen kann man bekanntlich aus der Dampfspannung oder Gefrierpunktserniedrigung oder auf Grundlage der Gleichung $\pi = iRcT$[1]) berechnen.

Hat man es mit einer gemischten Lösung zu thun, so kann deren osmotischer Druck Π mit für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit gleich der Summe der osmotischen Partialdrucke π_1, π_2, π_3 . . . der ein-

---

[1]) c bezeichnet die Konzentration Gramm-Molekel pro Liter. Über diese Beziehungen siehe Nernst, Physikalische Chemie.

zelnen Lösungskomponenten gesetzt werden. Um aus einer solchen gemischten Lösung etwas Lösungsmittel durch eine Wand, die für alle gelösten Stoffe impermeabel ist, abpressen zu können, muss der hierzu nötige äussere Druck grösser sein als die Summe der osmotischen Partialdrucke. Ist für einige der gelösten Stoffe die Wand ebenso permeabel, wie für das Lösungsmittel, das heisst, gehen bei der Filtration diese Stoffe ohne Konzentrationsänderung ins Filtrat über, so wird der äussere Druck, bei dem Filtration eintritt, gleich der Summe der osmotischen Partialdrucke derjenigen Stoffe sein, welche die Wand nicht durchdringen.

Trennt man eine Lösung von ihrem Lösungsmittel durch eine Wand von unendlich geringer Wandstärke, durch welche das Lösungsmittel und der gelöste Stoff diffundieren können, so wird durch die Wand hindurch ein Austausch von gelöstem Stoff und Lösungsmittel stattfinden. Die Konzentration beider Wandschichten, sowie ihre Differenz wird von der Zeit abhängen. Sorgt man durch beständiges Erneuern der Lösung und des Lösungsmittels für konstante Zusammensetzung der die Wandschichten begrenzenden Lösungsschichten, so wird die Konzentrationsdifferenz der Wandschichten unabhängig von der Zeit. In diesem Zustande wird von seiten der Lösung der gelöste Stoff mit konstanter Geschwindigkeit durch die Wand diffundieren und ebenso das Lösungsmittel zur Lösung. Erhöht man nun den äusseren Druck auf der Lösung, so wird der Wasserstrom geschwächt werden, der Diffusionsstrom aber verstärkt werden. Die Konzentrationsdifferenz der Wandschichten wird also auch vom Druck abhängen. Ist c' die Konzentration der zur Lösung gekehrten Wandschicht und c'' die der anderen in dem Falle, dass auf der Lösung der äussere Druck p lastet in einem Betrage, dass durch ihn der osmotische Strom gerade zum Stillstand kommt, der Diffusionsstrom also allein bestehen bleibt, so ist jener äussere Druck durch folgende Gleichung bestimmt: $p = iRT(c' - c'')$. Das Verhältnis von $\frac{c''}{c'}$ giebt ein Mass der Permeabilität der unendlich dünnen Membran. Ist c'' gleich null, so haben wir den Fall der Semipermeabilität und p wird gleich dem osmotischen Druck. Wächst nun der Permeabilitätskoëffizient $\frac{c''}{c'}$, so nimmt p ab und verschwindet, wenn letzterer den Wert 1 erreicht.

Bevor wir zur Diskussion der Harnbereitung in der Niere schreiten, müssen wir über die osmotischen Partialdrucke der Bestandteile des Blutplasmas orientiert sein. Da die Molekulargewichte der Eiweissstoffe

des Blutplasmas unbekannt sind, so können wir ihren osmotischen Druck nicht mit Hilfe der Gleichung von van't Hoff berechnen, sondern müssen denselben aus Gefrierpunktsbestimmungen ableiten. Gleichzeitig werden uns solche Bestimmungen in den Stand setzen, die auf Grundlage von Blutanalysen berechneten osmotischen Partialdrucke des Blutplasmas zu kontrollieren.

Gefrierpunktsbestimmungen.

Dieselben wurden nach der Methode von W. Nernst und R. Abegg[1]) ausgeführt. Diese ist dem früheren Manipulieren vorzuziehen, namentlich wenn es sich darum handelt, geringe Gefrierpunktsdifferenzen zu messen. Ich verfuhr genau so, wie von den beiden Autoren angegeben, nur bediente ich mich des Wittschen Rührers[2]), weil ich von der Anwendung desselben eine bessere Rührwirkung mit geringerem Einfluss auf die Konvergenztemperatur erwartete. Durch das Nernst-Abeggsche Rührwerk wurde die Konvergenztemperatur t_0 um 0·6° über die Temperatur des Kryohydratbades erhoben. Der Wittsche Rührer erhob dieselbe bei 1000 Umdrehungen in der Minute nur um 0·15°. Je schneller die Eiskrystalle und die Flüssigkeitsteilchen sich aneinander vorbeibewegen, um so grösser wird die für die Eisausscheidung massgebende Berührungsoberfläche und die dieser proportionale Einstellungsgeschwindigkeit des Thermometers. Nun ergab sich aber, dass bei Anwendung des Wittschen Rührers die Einstellung des Thermometers viel langsamer erfolgte, als dieselbe sich bei Nernst und Abegg vollzog. Hieraus wäre zu schliessen, dass der Wittsche rotierende Rührer die Mischungen von Eis und Wasser schlechter rührt als der auf- und absteigende, dass jener den Eis- und Wasserteilchen nur grosse aber ziemlich gleiche Rotationsgeschwindigkeiten erteilt. Durch den Missstand der langsamen Temperatureinstellung wird das Verfahren zeitraubend, die Resultate folgender Untersuchung über die partiellen Gefrierpunktserniedrigungen der einzelnen Stoffe des Bluts aber nicht beeinträchtigt, weil die Konvergenztemperatur sehr nahe dem Gefrierpunkte des Bluts lag.

Die Konstanten des Gefrierpunktsbestimmungsapparates waren folgende: die Konvergenztemperatur $t_0 = -0·56$, Schmelzpunkt des als Verpackung dienenden Kryohydrats von Natriumsulfat $-0·7$, $k = 0·0140$

---

[1]) Diese Zeitschr. 15, 681 (1894).

[2]) Berl. Ber. 26, 1696 (1893). Die untere Öffnung des Rührers war geschlossen und dafür dicht über die Kugel eine Öffnung angebracht, um das oben schwimmende Eis herabzuziehen.

K für Wasser, 0·4 für Blut, Plasma Serum 0·2. Hieraus ergiebt sich als Korrektion der Gefrierpunkte des Wassers + 0·0197 und der Blutproben + 0·0007; oder 0·0190° ist den scheinbaren Gefrierpunktserniedrigungen hinzuzuaddieren.

Das untersuchte Blut, ca. 2 Liter, entstammte der Vena jugularis eines sonst gesunden an einem Beinbruch leidenden Pferdes, welches mir von Herrn Prof. Gutmann freundlichst zur Disposition gestellt wurde.

40 Minuten nach dem Aderlass betrug die korrigierte Gefrierpunktserniedrigung des defibrimierten Bluts 0·560°, 8 Stunden später war der Gefrierpunkt desselben Bluts etwas gestiegen, Gefrierpunktserniedrigung 0·558° (Kohlensäureverlust). 1 $^1/_2$ Stunden nach dem Aderlass gefror das Blutplasma bei — 0·558°. Serum, 6 Stunden nach dem Aderlass untersucht, ergab eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·559°, nach 24 Stunden zeigte dasselbe Serum den Gefrierpunkt — 0·558°. Zu dieser Zeit wurden 300 ccm jener Serumportion in einer verschlossenen Flasche auf 90° erhitzt und $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Die im Blut vorhandenen Eiweissstoffe gerannen, und etwas Kohlensäure entwich unter Schaumbildung. Nach Abkühlung der Masse auf 15° gelang es, durch Kollieren die zur Ausführung der Bestimmung nötigen 100 ccm Flüssigkeit zu gewinnen. Der Gefrierpunkt des Serums minus Eiweissstoffe lag bei — 0·552°, also um nur 0·006° höher als der des unveränderten Serums.

Hierauf wurden 100 ccm des enteiweissten Serums verdampft und bei möglichst niedriger Temperatur, dunkler Rotglut, verascht, die kohlehaltige Asche mehrmals mit heissem Wasser extrahiert, der Rest vollkommen verascht, mit heissem Wasser aufgenommen und zur übrigen Portion des Extrakts gefügt. Die vereinigten Extrakte zeigten, nachdem sie auf 100 ccm gebracht waren, einen Gefrierpunkt von — 0·479°. Eine andere bei höherer Temperatur veraschte Portion ergab — 0·446°. 100 ccm Lösung der Asche von 100 ccm Gesamtserum ergaben einen Gefrierpunkt von — 0·424°.

Aus obigen Gefrierpunktsbestimmungen folgt:

1. Der osmotische Partialdruck der Eiweissstoffe im Blut ist ein sehr geringer, bei Bluttemperatur höchstens 6 mm Quecksilberdruck. Sind im Blutserum des Pferdes 7 °/₀ an Eiweissstoffen vorhanden, so würde für das mittlere Molekulargewicht der Eiweissstoffe des Blutserums der minimale Wert von 2000 folgen. Sabanejeff[1]) fand für Hühnereiweiss zuerst das Molekulargewicht 1500, späterhin gab er die

---

[1]) Journ. der russ. chem. phys. Ges. (1889), S. 515 und (1890), S. 7.

grössere Zahl 14000. Die empirischen Formeln weisen auf ein Molekulargewicht 1600—5000.

2. Zwischen Plasma und Serum ist eine osmotische Druckdifferenz durch Gefrierpunktsbestimmungen nicht zu konstatieren. Berücksichtigt man die relativ geringen Fibrinmengen, welche sich bei der Gerinnung des Plasmas ausscheiden, und das hohe Molekulargewicht der Eiweissstoffe, so ist jenes Resultat zu erwarten.

3. Werden durch jene Gefrierpunktsbestimmungen die auf Grundlage von Blutanalysen berechneten Partialdrucke des Blutplasmas bestätigt.

In der Asche von 1 kg Blutserum fand G. Bunge[1]):

	beim Rinde	beim Pferde
an positiven Ionen:		
K	0·005	0·005
Na	0·140	0·143
Ca	0·004	—
Mg	0·002	—
	0·151 g-Äquivalente.	
an negativen Ionen:		
Cl	0·104	0·106
PO_4	0·012	—
SO_4	nicht bestimmt	
	0·116 g-Äquivalente.	

Die 0·035 g-Äquivalente positiver Ionen, welchen hier die äquivalente Ionenmenge nicht gegenübersteht, werden im Plasma durch SO_4- und HCO_3-Ionen gesättigt. Nach der Veraschung des festen Serumrückstandes und Auflösen der Asche bleiben Ca, Mg und PO_4 wohl fast vollständig in unlöslichem Rückstande, in Lösung geht 0·145 g-Äquiv. positiver Ionen und 0·104 g-Äquiv. Cl nebst 0·041 g-Äquiv. CO_3 und SO_4 als negative Ionen. In Summa sind also im Liter Lösung der Blutasche 0·268 g-Molekel osmotisch wirksam vorhanden. Dieser Konzentration entspricht unter der Annahme, dass die elektrolytische Dissociation vollständig ist, die Gefrierpunktserniedrigung $1{\cdot}85 \times 0{\cdot}268 = 0{\cdot}495^0$. Berücksichtigt man, dass bei jener Konzentration ca. 5% nicht dissociierter Substanz in Lösung sind, so ergiebt sich der Gefrierpunkt der Aschenlösung von Rinderblutserum zu $-0{\cdot}472^0$, derjenige der Aschenlösung von Pferdeblutserum zu $-0{\cdot}485^0$. Gefunden wurde der Gefrierpunkt der Asche von Pferdeblutserum, ohne Eiweissstoffe verascht, zu $-0{\cdot}479^0$. Wir dürfen also annehmen, dass die Gesamtgefrier-

[1]) Zeitschr. f. Biologie 12, 207 (1876).

punktserniedrigung des Blutplasmas, 0·56°, aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Salze 0·48° und der organischen Bestandteile 0·08° sich zusammensetzt. Aus diesen partiellen Gefrierpunktserniedrigungen berechnet sich der Partialdruck der anorganischen Stoffe bei der Temperatur 36° zu 6·6 Atm. oder 5000 mm und der der organischen Stoffe zu 1·1 Atm. oder 840 mm, der gesamte osmotische Druck im Blut bei 36° zu $\frac{25\cdot2}{1\cdot85} \times 0\cdot56 = 7\cdot7$ Atm. oder 5840 mm.

Ferner berechnet man auf Grundlage analytischer Bestimmungen des Traubenzuckers, Harnstoffs und Kreatins (s. Hammarstens Lehrbuch) folgende Partialdrucke der einzelnen organischen Plasmakomponenten bei 36° zu:

Eiweissstoffe	6 mm
Gelöste Kohlensäure	20
Traubenzucker 0·05 bis 0·1%	50—100
Harnstoff 0·01 bis 0·05%	30—180
Kreatin 0·03 bis 0·1%	110—360
	220—640 mm.

In Ermangelung von Bestimmungen des Traubenzuckers, Harnstoffs und Kreatins, die sich auf Pferdeblut beziehen, sind hier die Resultate von Bestimmungen, die sich auf verschiedene Blutarten beziehen, herangezogen. Es wäre möglich, dass das Pferdeblut die genannten Stoffe in etwas grösserer als der aufgeführten Maximalmenge enthält, es wäre aber auch möglich, dass noch ausser diesen Stoffen im Pferdeblut andere vorkommen, deren Partialdruck nicht zu vernachlässigen ist.

Filtration im Glomerulus.

Nachdem wir uns über die partiellen osmotischen Drucke der einzelnen Plasmabestandteile instruiert haben, können wir jetzt zur Diskussion der verschiedenen Ansichten über die Filtration im Kapillarknäuel des Glomerulus übergehen.

Den Blutdruck im Kapillarknäuel des Glomerulus schätzen wir beim Pferde zu 80—160 mm.

Die Ansicht, dass in den Glomeruli nur Wasser abgepresst wird, ist ohne weiteres zurückzuweisen, denn eine solche Filtration wäre nur möglich, wenn der Blutdruck grösser als 7·7 Atm. wäre. Auch die Ansicht, die Heidenhain[1]) vertritt, dass das Wasser des Plasmas mit den Salzen desselben durch die Kapillaren des Glomerulus gepresst wird,

[1]) L. Hermann, Handbuch der Physiologie V, 1; Absonderungsvorgänge von R. Heidenhain (1883).

muss zurückgewiesen werden, da der osmotische Druck der nichtsalzartigen Verbindungen den Blutdruck im Glomerulusknäuel bei weitem übertrifft.

Um über die Anwesenheit resp. Abwesenheit der einzelnen Plasmabestandteile im Glomerulusfiltrat urteilen zu können, müssen wir den Blutdruck in der Niere mit dem Sekretionsdruck derselben vergleichen, um den osmotischen Druck, den die Bestandteile des Bluts auf die Innenwand der Glomeruluskapillaren ausüben, zu erfahren. Max Hermann[1]) fand den Maximaldruck im Urether eines Hundes zu 60 mm. Diese Angabe wurde noch durch Heidenhain[2]) bestätigt, welcher bei einem Aortendruck von 100—105 mm einen Maximaldruck im Urether von 64 mm beobachtete.

Der Blutdruck in dem Glomerulusknäuel muss geringer sein als der in der Aorta, schätzen wir denselben nach Wundt[3]) um 20 % geringer als in der Aorta.

Der Gleichgewichtszustand im Glomerulus wird dadurch charakterisiert, dass die beiderseitigen für die Filtration in Betracht kommenden Drucke einander gleich sind. Der Blutdruck minus dem osmotischen Druck an der Innenwand des Glomerulusknäuels muss gleich sein dem Drucke in der Flüssigkeit an der Aussenwand des Knäuels. Diese Gleichgewichtsbedingung kann zur Bestimmung des osmotischen Drucks, den die im Plasma gelösten Stoffe auf die Wände des Knäuels ausüben, benutzt werden. Die Grösse dieses osmotischen Drucks setzt uns dann in stand, über die Permeabilität der Knäuelwand für die einzelnen Plasmabestandteile zu urteilen. 84 mm Blutdruck im Glomerulusknäuel minus 64 mm Druck im Urether giebt 20 mm, diese Grösse ist gleich der Summe aller osmotischen Partialdrucke, welche von den gelösten Blutbestandteilen auf die Knäuelwand ausgeübt werden. Da die osmotischen Partialdrucke jedes einzelnen der gelösten Plasmabestandteile bis auf den der Eiweissstoffe grösser sind als 20 mm, so müssen alle jene Bestandteile bei der Filtration die Wand des Kapillarknäuels passieren. Einzig und allein die Eiweissstoffe und natürlich auch die nicht gelösten Bestandteile des Bluts können bei der Glomerulusfiltration im Blute vollständig zurückgehalten werden.

6 mm beträgt der grösstmöglichste osmotische Druck der Eiweissstoffe, 20 mm der osmotische Druck, den alle Plasmabestandteile auf die Innenwand des Glomerulusknäuels ausüben, folglich müssen noch mindestens 14 mm osmotischer Druck von anderen nichteiweissartigen Plasmabestand-

---

[1]) Wiener Sitzungsberichte (2) **45**, 345 (1862).

[2]) L. Hermann, Handbuch der Physiologie VI, S. 326.

[3]) Lehrbuch der Physiologie (1878), S. 316.

teilen ausgeübt werden. Nun ist es nach anderweitigen Erfahrungen nicht wahrscheinlich, dass die Knäuelwand für alle die im Blutplasma gelösten Substanzen genau ebenso permeabel ist wie für Wasser. Bei der Filtration von Lösungen verschiedener Stoffe durch tierische Membranen hat man eine geringe Verminderung der Konzentration des Filtrats bemerkt[1]). Jenen 14 mm osmotischen Drucks entspricht eine sehr geringe Konzentrationsänderung der Nichteiweissstoffe bei der Filtration, verteilt sich dieselbe gleichmässig auf alle Nichteiweissstoffe, so ändert sich die Gesamtkonzentration nur um 0·2 % ihres ursprünglichen Wertes.

Noch auf einem anderen von diesem unabhängigen Wege gelangt man zu dem Resultat, dass der osmotische Druck auf der Innenwand des Glomerulusknäuels ca. 20 mm beträgt. Derjenige Blutdruck, welcher gerade eben noch Filtration (Harnabsonderung) veranlasst, muss etwas grösser sein als 20 mm. Damit bei Änderung des Blutdrucks der Druck in den kleinen Gefässen sich proportional dem Aortendruck ändert, müssen die kleinen Gefässe von ihren Nerven unabhängig gemacht werden, was man durch Rückenmarkszerstörung erreicht. Nach dieser Operation am Hunde hat Ustimowitsch[2]) bei einem Aortendruck von 40 mm, also einem Druck im Glomerulusknäuel von 32 mm, noch Harnabsonderung beobachtet. Grützner[3]) hat selbst bei einem Druck von 30 mm in der Aorta, entsprechend einem Druck von 24 mm im Glomerulusknäuel, noch Flüssigkeit aus dem Urether tropfen sehen. Dieser minimale Blutdruck, bei welchem noch Filtration eintritt, ist wie zu erwarten um ein geringes (4 mm) grösser als der aus den Versuchen über das Gleichgewicht am Glomerulusknäuel abgeleitete osmotische Druck, der von den gelösten Plasmabestandteilen auf die Innenwand des Knäuels ausgeübt wird.

Bedeutet p den Aortendruck, p' den Druck im Urether, beide in Millimetern Quecksilberdruck gemessen, so gilt für den Gleichgewichtszustand an der Wand des Kapillarknäuels die Beziehung $p \times 0{\cdot}8 - 20 = p'$. Die Menge des Glomerulusfiltrats in der Zeiteinheit muss der Differenz $p \times 0{\cdot}8 - 20 = p'$ proportional sein. Unter normalen Verhältnissen ist p' von Null nicht verschieden. So lange aber die Nerven der Blutgefässe in der Niere funktionieren, ist der Druck im Glomerulus dem Aortendruck nicht proportional. Bei Änderung des Aortendrucks wirken die Nerven durch Verengerung oder Erweiterung der

[1]) Wilibald Schmidt, Pogg. Ann. **114**, 337 (1861) und Hoppe, Virchows Archiv **10**, 337.

[2]) Berichte d. sächs. Ges. d. Wiss. (1870), 340.

[3]) Archiv f. Physiologie von Pflüger **11**, 372 (1875).

kleinen Blutgefässe regulierend auf die Strömungsgeschwindigkeit des Bluts, dadurch sinkt der Druck im Glomerulus bei Erniedrigung des Aortendrucks schneller, als der Proportionalität nach zu erwarten wäre, bei Steigerung des Aortendrucks wächst der Glomerulusdruck dagegen schneller an. Hiermit stehen die Resultate der Versuche von Goll[1]) in bester Übereinstimmung. Bei Versuchen über den Einfluss des Aortendrucks auf die aus dem Urether tretende Harnmenge nach Zerstörung des Rückenmarks musste die Proportionalität zwischen Harnmenge und Druckdifferenz ($p \times 0{\cdot}8 - 20$) mm zu tage treten, solche Versuche sind mir nicht bekannt.

Bei den Gollschen Versuchen wächst die Harnmenge bei Steigerung des Aortendrucks und nimmt ab, wenn derselbe sinkt. Es giebt aber noch einen Fall, bei dem nach Steigerung des Blutdrucks im Glomerulus die Harnmenge sinkt und die Harnabscheidung sogar vollständig aufhört. Heidenhain[2]) hat nicht ermangelt, diesen Fall, als gegen jede Filtrationshypothese sprechend, besonders zu betonen. Er schreibt: „Wenn der Druck in den Knäueln durch Verengerung oder Verschliessung der Nierenvenen gesteigert wird, so tritt nach Übereinstimmung aller Beobachter ohne Ausnahme sofortige Abnahme des Harns ein, wobei der letztere gleichzeitig eiweisshaltig wird. Diese Thatsache steht, soweit ich sehe, in schroffstem Widerspruch mit der Druckhypothese, welcher von dem jüngsten Verteidiger (Runeberg, Archiv f. klinische Medizin **23**, 16 (1879)) derselben auch so schwer empfunden wird, dass er sogar zu dem Schlusse sich gedrängt fühlt, der Druck in den Glomerulis sei — die verminderte Absonderung beweise es schon für sich — bei venöser Stauung erheblich vermindert. Es versteht sich von selbst, dass davon keine Rede sein kann, so lange der arterielle Zufluss während der venösen Hemmung ungeändert bleibt, wie es ja bei Verengerung der Nierenvene der Fall ist. Zur Lösung dieses Widerspruchs könnte man sich darauf berufen, dass nach den Untersuchungen von C. Ludwig (Wien. Sitz.-Ber. (2) **48**, 725 (1863)) die Unterbindung der Nierenvene eine hochgradige Anschwellung der Venenbündel in der Grenzschicht zur Folge hat, durch welche die Lichtung der zwischen ihnen gelegenen Harnkanälchen vollständig verschlossen wird. Man könnte demzufolge annehmen wollen, dass nicht sowohl die Sekretion des Harns, als der Abfluss aus seinem Quellengebiet gehemmt werde. Allein eine derartige kolossale Ausdehnung der Venen der Grenzschicht

[1]) Hermann, Handbuch der Physiologie V, 1, S. 319.
[2]) L. c. S. 361.

erfordert doch eine gewisse Zeit, während der Harn sofort nach Schliessung der Vene fast vollständig und in kürzester Zeit wirklich vollständig versiegt. Wer derartige Beobachtungen gemacht, gewinnt die Überzeugung, dass es sich um schnelle Unterbrechung der Absonderung selbst handelt. Erwägt man nun, dass einerseits Steigerung des Aortendrucks um nur wenige Millimeter oft genug erhebliche Beschleunigung des Harnstroms herbeiführt, dass andererseits bei Verengerung oder gar Verschliessung der Nierenvene eine zweifellos nicht unerhebliche Steigerung des Drucks innerhalb der Knäuelgefässe stattfinden muss, so scheint hier eine für die Filtrationshypothese vollständig unverständliche Erscheinung vorzuliegen."

Vergleicht man die Glomerulusfiltration mit der durch ein gewöhnliches Papier oder Thonfilter, so ist schnelle Unterbrechung derselben beim Verschluss der Vene allerdings unverständlich. Betrachtet man dieselbe aber als Filtration durch eine Wand, durch die ein Teil der gelösten Substanz nicht hindurchgepresst wird, auf der also ausser äusserem Druck noch osmotischer Druck lastet, so lässt sich die Notwendigkeit jener Erscheinung leicht einsehen. Durchströmt das Blut unter normalen Verhältnissen das Kapillarsystem der Niere, so wird an den Wänden des Glomerulusknäuels, trotzdem durch die Wände desselben nicht unerhebliche Mengen Plasmas minus Eiweissstoffen filtriert werden, die Konzentration des Plasmas dank der Mischung bei der Strömung und der rührenden Thätigkeit der Blutkörperchen nur wenig geändert. Ganz anders, wenn sich die Strömungsgeschwindigkeit des Bluts verringert oder sogar auf Null gebracht wird, dann wird schon die Abpressung geringer Mengen von Glomerulusfiltrat genügen, um die Konzentration des Plasmas der Wandschicht an den die Wand nicht durchdringenden Stoffen zu erhöhen. Hierdurch wird der osmotische Druck der Wandschichten schnell bis zum Blutdruck erhöht, infolgedessen tritt dann Sistierung der Filtration ein.

Ist diese Erklärung der Sistierung der Harnabsonderung nach Abklemmung der Niere richtig, so darf dieselbe nur dann eintreten, wenn die Flüssigkeit, welche die Niere durchströmt, wenigstens einen Stoff in erheblicherer Menge enthält, der durch die Wände des Glomerulusknäuels nicht diffundieren kann. Enthält die Flüssigkeit dagegen keinen solchen Stoff, so wäre zu erwarten, dass nach Abklemmung der Vene die Filtration entsprechend der Drucksteigerung, welche nach Verschluss der Vene eintritt, beschleunigt wird.

Um über diesen Punkt Aufklärung zu erhalten, wandte ich mich an Herrn Prof. Dr. R. Kobert, den gewiegten Kenner der Nierendurch-

blutung, mit der Bitte, einige Versuche in dieser Richtung mit folgenden Lösungen anzustellen. Herr Prof. Dr. Kobert war so freundlich die Versuche selbst anzustellen. Über dieselben wird anderweitig ausführlicher berichtet werden.

Frische Ochsennieren wurden mit folgenden Lösungen nach der Methode von Kobert[1]) unter einem Drucke von circa 100 mm Quecksilber bei Bluttemperatur durchströmt. War die Vene offen, so floss pro Minute circa 1 ccm Filtrat aus dem Urether, und durch die Blutgefässe strömten in dieser Zeit circa 300 ccm Flüssigkeit. Nach Abklemmung der Vene wuchs die Menge des Filtrats gewöhnlich ums doppelte an, in einigen Fällen sogar ums 10fache, selten trat nach der Abklemmung keine deutliche Vermehrung der Filtratmenge ein. Niemals konnte aber nach Abklemmung der Vene eine deutliche Verminderung der Filtratmenge oder gar eine Sistierung der Filtration beobachtet werden. Während der Venenabklemmung schwillt die Niere bedeutend an, aus dem Urether floss oder tropft das Filtrat während und nach der Nierenanschwellung mit konstanter Geschwindigkeit. Die Vermehrung der Filtratmenge kann also nicht durch anfängliche Verengerung der Harnkanälchen beim Aufschwellen erklärt werden; auch kann dieselbe nicht Defekten in der Niere zugeschrieben werden, denn nach jedem Versuch, $^1/_2$ bis 1 stündigem Durchströmen der Niere mit den Lösungen, wurde defibrimiertes Blut oder eine Mischung desselben mit der Durchströmungsflüssigkeit durchgeleitet, das Uretherfiltrat wurde hierbei nicht blutig, änderte aber, wie zu erwarten, seinen Gehalt an Trockensubstanz.

Die Lösungen, mit denen die Nieren durchströmt wurden, hatten folgende Zusammensetzung:

1. Lösung: 2 % Rohrzucker + 0·75% Chlornatrium,
2. Lösung: 0·2% Harnstoff + 0·75% Chlornatrium,
3. Lösung: 1·0% Gummi arabicum + 0·75% Chlornatrium,
4. Lösung: 3·0% Gummi arabicum + 0·75% Chlornatrium.

Die Filtrate enthalten bei Beginn der Durchblutung etwas mehr Trockensubstanz als die Durchströmungsflüssigkeit, späterhin war der Gehalt der Filtrate und der Durchströmungsflüssigkeit an Trockensubstanz um nur wenige 0·01 % voneinander verschieden. Aus dieser Thatsache darf man wohl schliessen, dass sowohl Kochsalz, Harnstoff, Rohrzucker als auch Gummi arabicum enthaltende Lösungen, ohne merkliche Konzentrationsänderungen zu erleiden, durch die Wände des Glomerulusknäuels gepresst werden. Ist dieses der Fall, dann darf bei Venenab-

---

[1]) Arbeiten des pharmakologischen Instituts zu Dorpat **13**, 12 (1896).

klemmung keine Verminderung der Filtratmenge eintreten, im Gegenteil eine Vermehrung derselben ist, wie in der That beobachtet, zu erwarten.

Die von Prof. Kobert beim Durchleiten von Gummi arabicum enthaltenden Lösungen gemachten Beobachtungen widersprechen den Resultaten eines ganz ähnlichen von C. Ludwig angestellten Versuchs. Ludwig[1]) schreibt: „Leitet man unter 1 m Wasserdruck durch die Arterie einer frischen Schweinsniere eine filtrierte Lösung von etwa 3 % Gummi arabicum und 1 % Kochsalz, so fliesst diese, ohne ein Aufquellen der Niere zu erzeugen, aus der Vene rasch hervor, und zugleich läuft sie aus dem Urether tropfenweise ab. Verengert man, während der Strom im Gange ist, die Vene, so wird auch der Abfluss aus dem Urether langsamer, und verschliesst man die Vene ganz, so hört er auch aus dem offen stehenden Urether vollkommen auf. Öffnet man dann die Vene wieder, so beginnt alsbald ein rasches Abtropfen aus dem Urether, worauf dann nach einiger Zeit wieder die frühere Ausflussgeschwindigkeit aus dem Urether wiederkehrt."

Prof. Kobert hat beim Venenschluss nach Durchleiten der Gummi arabicum enthaltenden Lösungen Vermehrung der aus dem Urether fliessenden Filtratsmengen beobachtet, und die Analyse ergab gleichen Gehalt an Trockensubstanz für das Filtrat und die durchgeleitete Lösung. Woran es gelegen hat, dass Ludwig dieses widersprechende Resultat erhalten hat, kann aus der Beschreibung seines Versuchs nicht ersehen werden.

Die Summe all der angeführten Thatsachen lässt meiner Ansicht nur die eine Möglichkeit zu, nämlich die, dass bei der Glomerulusfiltration aus dem Blutplasma alles bis auf die Eiweissstoffe abgepresst wird. Dass letztere mit ins Filtrat übergehen, ist unwahrscheinlich schon aus folgendem Grunde. Beim Verschluss der Nierenvene wird der vordem eiweissfreie Harn eiweisshaltig. Nun sind die Verhältnisse in den Harnkanälchen vor Venenschluss der Eiweissresorption kaum günstiger als nach demselben. Falls Eiweissstoffe ein normaler Bestandteil des Glomerulusfiltrats sind, so wäre ihr Auftreten nach Venenverschluss nicht gut verständlich. Vermögen aber die Eiweissstoffe unter normalen Verhältnissen die Glomerulusmembran nicht zu durchdringen, so ist ihr Auftreten im Harn nach Schluss der Vene, der starke Dehnung der Knäuelwände veranlasst, welche vielleicht von Lückenbildung zwischen den Epithelzellen der Knäuelwände begleitet ist, möglich.

---

[1]) Wiener Sitz.-Ber. (2) 48, 731 (1863).

Übrigens herrscht gerade betreffs der Permeabilität der Knäuelwand für Eiweissstoffe nur eine Ansicht, nämlich die, dass die Eiweissstoffe jene Wand samt seinem Epithel nicht durchdringen. Es ist daher wohl unnötig, weitere Gründe für diese Annahme anzuführen.

Die Untersuchung betreffs der Glomerulusfiltration führt auf den Standpunkt von C. Ludwig, dieselbe lässt zwei Möglichkeiten offen. entweder gehen bei der Glomerulusfiltration alle Bestandteile des Blutplasmas ins Filtrat in etwas geringerer als der ursprünglichen Konzentration, oder die Eiweissstoffe allein gehen ins Filtrat nicht über. Die erste Möglichkeit wird wohl von keinem Physiologen zugegeben werden, dann bleibt aber nur noch Ludwigs Hypothese übrig. Alle anderen Ansichten stehen mit dem Prinzip der Krafterhaltung in Widerspruch. Das Glomerulusfiltrat ist also nichts anderes als enteiweisstes Blutplasma.

Verwandlung des Glomerulusfiltrats in Harn.

Das Glomerulusfiltrat ist noch lange nicht Harn; damit es zu solchem wird, muss es durch die Tubuli contorti, die Henleschen Schleifen, die Schweigger-Seidelschen Schaltstücke in die Sammel- und Ausflusskanälchen um im Urether als Harn zu erscheinen. Auf diesem Wege können dem Glomerulusfiltrat entweder kolossale Quantitäten Wasser und verschiedene nicht unbedeutende seiner anderen Bestandteile ausser Harnstoff entzogen werden, oder es muss das Glomerulusfiltrat bedeutende Mengen von Harnstoff, geringere von Salzen aufnehmen und seinen ganzen Gehalt an Traubenzucker abgeben.

Gegen die Möglichkeit der Konzentration des Glomerulusfiltrats durch Wasserabgabe, die C. Ludwig wahrscheinlich erschien, sind folgende Einwände zu erheben.

1. Zwischen dem in die Anfänge der Harnkanälchen (tubuli contorti) tretenden Glomerulusfiltrat und dem Blut in den Kapillaren des Nierenlabyrinths existiert keine osmotische Druckdifferenz, die einen Wasserstrom von den tubuli contorti zum Kapillarnetz des Labyrinths treiben könnte, vielmehr wirkt eine geringe Druckdifferenz in entgegengesetzter Richtung. Der osmotische Druck des Glomerulusfiltrats ist um höchstens 20 mm geringer als der des Blutplasmas, der Druck in den Harnkanälchen kann von null nicht verschieden sein. Den Blutdruck in den Kapillaren des Nierenlabyrinths wollen wir, da N. v. Kries[1]) denselben in den Kapillaren der Haut zu 37 mm fand, ebenso gross an-

[1]) Berichte der königl. sächs. Gesellsch. der Wiss. zu Leipzig (1876), S. 152.

nehmen. Folglich kann, gleichviel ob die Wände zwischen den tubuli contorti und den Labyrinthkapillaren völlig permeabel oder impermeabel für die im Wasser des Blutplasmas gelösten Stoffe sind, kein osmotischer Strom gerichtet in die Kapillaren des Labyrinths zu stande kommen, sondern es muss ein solcher in entgegengesetzter Richtung fliessen; der den Strom treibende Druck beträgt, falls die Permeabilität dieser Wände gleich ist derjenigen der Glomeruluskapillaren, 31 mm.

Der gesamte osmotische Druck im fertigen Harn kann viel grösser, aber auch bedeutend geringer sein als der im Blut, hiervon habe ich mich vor Jahren durch Gefrierpunktsbestimmungen überzeugt, siehe auch Dreser[1]). Die grossen Schwankungen in dem osmotischen Druck des Harns weisen ebenfalls darauf hin, dass die Konzentration des Glomerulusfiltrats nicht durch Wasserabgabe zu stande kommt. Diejenigen, welche eine solche annehmen sollten, hätten nicht nur die betreffende unauffindbare osmotische Druckdifferenz zu finden, sondern auch ihr Schwanken und den Richtungswechsel derselben zu erklären.

Man hat gegen die Zulässigkeit der Annahme eines Resorptionsstromes, gerichtet aus den Harnkanälchen in die Labyrinthkapillaren, angeführt, dass bei der Trennung von Hundeharn vom Hundeblutserum durch eine Membran, der Wasserstrom zum Harne, nicht zum Serum gerichtet ist[2]). Diese Thatsache spricht an und für sich noch nicht gegen die Existenz des Resorptionsstroms. Denkt man sich eine Lösung über eine Wand fliessen, die für die gelösten Stoffe teilweise permeabel ist, möge ferner unter dieser Wand eine andere Lösung höheren osmotischen Drucks fliessen, für die die Wand semipermeabel ist, so kann die erste Lösung durch Wasserabgabe auf einen höheren osmotischen als die zweite konzentriert werden, trotzdem die letztere Salz abgiebt. Notwendig hierfür ist aber, dass zwischen beiden Lösungen eine osmotische Differenz besteht. Eine solche Differenz ist aber anfangs zwischen Harnröhreninhalt und dem der Labyrinthkapillaren in der Richtung zu diesen nicht vorhanden, vielmehr wirkt eine Druckdifferenz in entgegengesetzter Richtung. Auf seinem weiteren Wege durch die Harnröhrchen wird das Glomerulusfiltrat, wie wir späterhin sehen werden, noch Stoffe aufnehmen und dadurch seine Konzentration wesentlich ändern, dann könnte es auf dem weiteren Wege durch die Harnkanälchen zur Bildung von in die Labyrinthkapillaren und aus denselben gerichteten osmotischen Strömen, je nach der Zusammensetzung der harnwerdenden Flüssigkeit, kommen.

[1]) Archiv f. experiment. Pathologie und Pharmakologie **29**, 303 (1892).

[2]) F. Hoppe, Archiv für patholog. Anatomie **16**, 412 (1859).

2. Gesetzt, das Blut enthält 0·1 % Harnstoff. Damit die ganze Harnstoffmenge, die der Mensch in 24 Stunden ausscheidet, sich im Glomerulusfiltrat fände, müssten nicht weniger als 30 Liter Plasma in den Glomeruli filtriert werden. Von dieser grossen Menge Filtrats müssten 28 Liter in den Harnkanälchen wieder zur Resorption kommen, damit 2 Liter Harn gebildet würden. Nimmt man ferner mit Heidenhain[1]) an, dass während 24 Stunden durch die Nieren des Menschen 130 Liter Blut fliessen, so müsste $^1/_4$ der in den Glomerulusknäuel eintretenden Flüssigkeit durch dessen Wände gepresst werden. Dieser grossen Filtrationsgeschwindigkeit entspricht aber eine so starke Konzentrationssteigerung der restierenden Flüssigkeit, dass wohl mit Recht eine so grosse Filtrationsgeschwindigkeit in Abrede gestellt werden muss.

3. Gegen das Zustandekommen eines Resorptionsstroms, der das Glomerulusfiltrat konzentriert, sprechen die Versuche von Max Hermann[2]) und C. Ustimowitsch[3]). Nimmt man an, dass solch ein Resorptionsstrom zu stande kommt, dass also zwischen dem Inhalt der Harnkanälchen und der Venen des Labyrinths eine den osmotischen Strom in letztere treibende osmotische Druckdifferenz existiert, so muss dieser Strom durch Erhöhung des äusseren Drucks in den Harnkanälchen noch verstärkt werden, der Harn nach Schluss des Urethers sich konzentrieren. Nun hat aber Hermann das Gegenteil gefunden. Schliesst man den Urether auf kurze Zeit, so fliesst nach Öffnung desselben ein Harn geringerer Harnstoffkonzentration, als vor dem Schluss oder während desselben aus der anderen freien Niere abfliesst. Dauert die Verschliessung des Harnleiters längere Zeit, so wird nach der Wiedereröffnung der secernierte Harn mit der Dauer der Schliessungszeit an Harnstoff immer ärmer, bis zuletzt derselbe sowie das Gewebe der Nieren kaum noch Spuren von Harnstoff aufweisen. Während des Uretherschlusses wird die ganze Niere von dem Glomerulusfiltrat, welches, so lange der Gleichgewichtsdruck nicht hergestellt ist, langsam filtriert, ausgewaschen. Je länger die Unterbindung des Urethers dauert, um so näher wird die nach Öffnung des Urethers ablaufende Flüssigkeit der Zusammensetzung des Glomerulusfiltrats kommen. Die Analyse wie Gefrierpunktsbestimmungen derselben wären nicht uninteressant.

Aus diesen Gründen darf man nicht annehmen, dass das Glomerulusfiltrat durch Abgabe von Wasser zu Harn wird. Es bleibt nur die von Bowmann aufgestellte und von Heidenhain verteidigte Eventualität übrig, nämlich dass das Glomerulusfiltrat auf seinem Wege durch

[1]) Hermann, Handbuch S. 342. [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

die Harnkanälchen Harnstoff und Salze aufnimmt. Fassen wir die Zusammensetzung des Harns und des Glomerulusfiltrats näher ins Auge, so ersieht man, dass es sich hier nicht nur um eine Abgabe von Stoffen ans Glomerulusfiltrat, sondern auch um eine Aufnahme aus demselben handelt. Dass das Epithel der tubuli contorti Stoffe von seiten der Labyrinthkapillaren aufnimmt und der Lösung in den Harnkanälchen abgiebt, das beweisen die Versuche von Heidenhain. Wurde nach Rückenmarksdurchschneidung eine Lösung von indigschwefelsaurem Natron ins Blut eingeführt, so färbte sich nach wenigen Minuten das Epithel der tubuli contorti intensiv blau. Glomerulusfiltrat wird unter diesen Verhältnissen überhaupt nicht abgeschieden, folglich konnte der Farbstoff nur aus den Labyrinthkapillaren in das Epithel gelangt sein[1]). Was für jenen Farbstoff wirklich zutrifft, muss auch für Harnstoff und Salze als möglich zugegeben werden. Von den anderen Plasmabestandteilen des Bluts gehen Kreatin und Traubenzucker ebenfalls ins Glomerulusfiltrat über. Die Kreatinkonzentration im Blut und die seines Umwandlungsproduktes Kreatinin im Harn kann man wegen Mangels an Bestimmungen nicht vergleichen, doch vom Traubenzucker weiss man, dass er im normalen Harn nur in Spuren vorkommt, während das Blut ca. 0·1 % Traubenzucker enthält, und derselbe, wie wir sahen, ins Glomerulusfiltrat mit unveränderter oder sehr wenig veränderter Konzentration übergehen muss. Der Traubenzucker muss demnach durch die Wände des Epithels der Harnkanälchen in die Labyrinthkapillaren bis auf sehr geringe Spuren zurückdiffundieren. Aber nicht nur für den Traubenzucker, sondern auch für die Salze ist nach reichlicher Wasseraufnahme die Möglichkeit ihres Rücktritts aus dem Glomerulusfiltrat ins Blut offen zu halten. Der osmotische Druck des Harns kann bis auf $^1/_3$ des osmotischen Drucks im Blut sinken. Nun ist es sehr wahrscheinlich, dass der osmotische Druck im Blut ziemlich konstant ist, dasselbe muss dann auch fürs Glomerulusfiltrat gelten, da dasselbe aber auf seinem Wege durch die Harnkanälchen noch Harnstoff aufnimmt, wodurch sein osmotischer Druck erhöht wird, mit einem $^1/_3$ osmotischen Druck des Blutplasmas als Harn in den Urether tritt, so muss das Glomerulusfiltrat auf diesem Wege mindestens $^1/_3$ seiner Salze verloren haben, welche nur durch die Wände der Harnkanälchen ins Blut zurückgekehrt sein können. Ausser diesem Austausch von gelösten Stoffen zwischen dem Glomerulusfiltrat und dem Inhalt der Harnkanälchen, umgeben von Lymphbahnen und Blutkapillaren, kann noch Wasseraustausch

[1]) Hermann, Handbuch S. 345—352.

stattfinden. Wir haben gesehen, dass in den oberen, den Glomerulis benachbarten Teilen der Harnkanälchen ein geringer Wasserstrom aus den Labyrinthkapillaren in die Harnkanälchen getrieben wird, in den unteren Teilen der Harnkanälchen kann, wenn dieselben für Harnstoff und Salze nicht so permeabel wie für Wasser sind, dieser Strom noch verstärkt werden.

In welchen Teilen der Harnkanälchen die Aufnahme von Traubenzucker und die eventuelle Aufnahme von Salzen und in welchen die Abgabe von Harnstoff und Salzen stattfindet, darüber können nur Vermutungen geäussert werden. Man glaubt die Harnstoff- und Salzabgabe dem Epithel der Tubuli contorti zuschreiben zu sollen. In diese möchte ich auch mindestens den Beginn der Traubenzuckeraufnahme verlegt wissen. Die manchmal nicht zu leugnende, wohl auch beständig vor sich gehende Salzaufnahme ist wahrscheinlich in tiefere Teile der Harnkanälchen zu verlegen, denn es ist nicht gut möglich, dass ein und dasselbe Epithel sein Verhalten zu denselben gelösten Salzen völlig ändert. Jene Annahme führt zu einer eigentümlichen Vorstellung betreffs der Eigenschaften des Epithels der Tubuli contorti. Durch diese müssten dann zwei entgegengesetzt gerichtete Diffusionsströme zwischen zwei Lösungen, die betreffs jener Stoffe, Traubenzucker und Harnstoff, fast gleich konzentriert sind, hindurch gehen. Solche entgegengesetzte Diffusionsströme sind bisher nicht beobachtet worden, doch ist die Möglichkeit ihres Stattfindens nicht ausgeschlossen.

Rekapitulieren wir zum Schluss die Resultate dieser Untersuchung.

Im Glomerulus wird enteiweisstes Blutplasma abfiltriert. Alle anderen Annahmen führen zu physiologisch unwahrscheinlichen Verhältnissen oder stehen im Widerspruch mit dem Prinzip von der Energieerhaltung. Betreffs der weiteren Schicksale des Glomerulusfiltrats in den Harnkanälchen ist eines sicher, dass dasselbe nicht durch einen Resorptionsstrom konzentriert wird. Wie aber im speziellen und an welchen Stellen der Harnkanälchen die einzelnen das Glomerulusfiltrat in Harn verwandelnden Prozesse vor sich gehen, bleibt dahingestellt.

Im April 1896.

Ueber Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen verdünnter Lösungen.

Von

O. F. Tower[1].

Bei meiner Arbeit[2]) über „Superoxydelektroden“ machte ich die Beobachtung, dass eine Normal-KCl-Lösung, zwischen zwei Säurelösungen von verschiedener Konzentration eingeschaltet, die Tendenz hat, die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lösungen zu vernichten. Dies zeigte sich bei HCl und HNO_3 annähernd richtig[3]), so dass ich dieses Glied im Vergleich zur elektromotorischen Kraft der Kette vernachlässigen konnte, ohne die Grenze meiner Versuchsfehler zu überschreiten. Es schien mir indessen wünschenswert, diesen Punkt möglichst bald ausführlicher, besonders nach der theoretischen Seite hin, zu untersuchen, um zu sehen, wie weit meine früheren Schlüsse in Übereinstimmung sind mit der Theorie von Nernst, wie sie von ihm selbst und Planck ausgearbeitet ist.

Ich habe daher diesen Winter gelegentlich noch neue Beobachtungen mit Ketten ähnlicher Natur angestellt. Dieselben unterschieden sich von meinen früheren Ketten durch Anwendung anderer Salze an Stelle von KCl und durch eine grössere Mannigfaltigkeit in den angewandten Konzentrationen dieser Salze. Ich variierte auch die Elektroden in einigen Fällen, indem ich die Mangansuperoxydelektroden durch Zinkelektroden ersetzte. Im wesentlichen waren also die Ketten von den Typen: a. MnO_2—Säure—KCl—Säure—MnO_2 und

b. MnO_2—Säure—Säure—MnO_2.

Die Säure war in beiden Fällen in Lösungen von verschiedener Konzentration. Die Potentialdifferenz wurde genau ebenso gemessen wie in meiner früheren Arbeit, d. h. mit dem Kapillarelektrometer nach Lippmann und einem Leclanché als Arbeitselement. Dieses wurde häufig mit drei Normalelementen (Carhart) verglichen. Die Mangansuperoxydelektroden wurden ebenso wie früher hergestellt und nur die-

[1]) Nach dem englischen Manuskript des Verfs. übersetzt von G. Bredig.

[2]) Diese Zeitschr. 18, 17. [3]) Diese Zeitschr. 18, 49.

jenigen, welche genau dasselbe Potential gegen eine Normalkalomelelektrode gaben, wurden in Gebrauch genommen. Die Zimmertemperatur hielt sich sehr gleichmässig auf 17°.

Die theoretischen Resultate wurden berechnet für die Ketten (a) nach der Formel von Planck, welche die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen mit verschiedenen Ionen angiebt, für die Ketten (b) nach der Formel von Nernst über die Potentialdifferenz zwischen Lösungen mit gleichen Ionen, die Potentialdifferenz an den Elektroden wurde nach der von mir früher (l. c.) abgeleiteten Formel berechnet.

Kette (b) braucht nur einmal gemessen zu werden für eine ganze Versuchsreihe von (a), welche man erhält durch successive Verdünnung der KCl-Lösung von normal bis $^1/_{128}$-normal. Jedes Glied einer solchen Reihe erfordert zweimal die Anwendung von Plancks Formel, um seine elektromotor. Kraft theoretisch zu berechnen, d. h. zwischen der einen Säurelösung und KCl, sowie zwischen KCl und der andern Säurelösung.

Da diese Gleichung transcendent ist, so konnte sie nur durch sehr langwieriges Probieren aufgelöst werden. Die Formel[1]) lautet nämlich:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \xi, \tag{1}$$

wo ξ bestimmt ist durch die Gleichung:

$$\frac{\xi u_2 c_2 - u_1 c_1}{v_2 c_2 - \xi v_1 c_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}. \tag{2}$$

Hier sind c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden sich berührenden Lösungen, u_1 und u_2 die Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven Ionen und v_1 und v_2 diejenigen der negativen Ionen. Auch Negbaurs[2]) Untersuchung zur Prüfung dieser Formel lieferte mir nützliche Winke für die Auflösung der Formel durch Annäherungsrechnung.

Setzen wir $k = \frac{c_2}{c_1}$ in Formel (2), so wird

$$\frac{\xi k u_2 - u_1}{k v_2 - \xi v_1} = \frac{\ln k - \ln \xi}{\ln k + \ln \xi} \cdot \frac{\xi k - 1}{k - \xi}. \tag{3}$$

Das zweite Glied dieser Gleichung variiert sehr viel langsamer und regelmässiger als das erste für verschiedene Werte von ξ, so dass zwei grobe Annäherungen im allgemeinen genügten, um sehr nahe den rich-

[1]) Wied. Ann. **40**, 561 (1890); vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. II, 849. [2]) Wied. Ann. **44**, 737 (1891).

tigen Wert für ξ in jedem gegebenen Falle zu finden, und bei einer dritten Annäherung konnte dieser Wert mit genügender Genauigkeit angegeben werden.

Diese Formel ist abgeleitet unter der Voraussetzung, dass die Substanz in Lösung vollständig in ihre Ionen dissociiert ist. Dies ist aber niemals thatsächlich der Fall. Die Korrektion von ξ für unvollständige Dissociation kann indessen leicht angebracht werden, indem man c_1 und c_2 mit den zugehörigen Dissociationsgraden α_1 und α_2 multipliziert. Diese Grössen kann man leicht aus der elektrischen Leitfähigkeit des fraglichen Salzes berechnen. Die dafür nötigen Daten wurden der Zusammenstellung in Ostwalds[1]) „Lehrb. d. allg. Chemie" entnommen. Die Werte für $Zn(NO_3)_2$ schätzte ich durch Vergleich mit den Nitraten der andern Schwermetalle, die sehr ähnliche Resultate ergaben. Um ξ nun für unvollständige Dissociation zu korrigieren, setzt man das rechte Glied der Gleichung (2) $= \eta$, also

$$\frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} = \eta. \tag{4}$$

Da diese Seite der Gleichung sehr wenig sich mit ξ ändert, kann η sehr genau bestimmt werden für einen gegebenen Wert von ξ. Setzt man also das linke Glied der Gleichung (2) $= \eta$ und für c_2 und c_1 die Grössen c_2' und c_1', wo $c_2' = \alpha_2 c_2$ und $c_1' = \alpha_1 c_1$, so haben wir

$$\frac{\xi u_2 c_2' - u_1 c_1'}{v_2 c_2' - \xi v_1 c_1'} = \eta. \tag{5}$$

Da nun dieses Glied der Gleichung sich sehr schnell ändert für verschiedene Werte von ξ im Vergleich mit dem rechten Gliede, können wir von dem Werte η, wie er in (4) bestimmt ist, genügend genaue korrigierte Werte für ξ in (5) erhalten. Dieser Wert von ξ ist also in (1) angewandt, um den Wert von π zu berechnen, welcher dann mit dem beobachteten verglichen werden kann. Alle in den Tabellen gegebenen Resultate sind so in dieser Weise auf vollständige Dissociation umgerechnet.

Die ersten gemessenen Kombinationen waren folgende:

MnO_2 — $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — $^1/_{20}$-norm. HNO_3 — MnO_2,
MnO_2 — $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — KCl — $^1/_{20}$-norm. HNO_3 — MnO_2
MnO_2 — $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — $^1/_{100}$-norm. HNO_3 — MnO_2
MnO_2 — $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — KCl — $^1/_{100}$-norm. HNO_3 — MnO_2.

[1]) Seite 722—772. Bd. II.

Die KCl-Lösung in diesen beiden Fällen war normal und wurde jedesmal auf die Hälfte verdünnt bis zu $^1/_{128}$-norm. und zwar mit Hilfe von 20 ccm-Pipetten. Um die Potentialdifferenz an den Elektroden zu berechnen, muss man eine bekannte Menge eines Mangansalzes in der Lösung haben, in welche die Elektroden tauchen. Zu diesem Zwecke stellte ich meine Säurelösungen stets so her, dass sie eine $^1/_{200}$-norm.-Lösung von $Mn(NO_3)_2$ enthielten. Diese $Mn(NO_3)_2$-Lösung wurde stets wegen ihrer grossen Verdünnung bei der Berechnung der Potentialdifferenz zwischen den Lösungen vernachlässigt. Die Potentialdifferenz an den Elektroden wurde nach der folgenden einfachen Formel berechnet:

$$\pi = 0{\cdot}02875 \log \frac{C^4_{H'}}{C^4_H} \qquad (6)$$ [1]

Die Konstante, welche in dem Gliede 0·02875 steckt, wurde aus Prof. Le Blancs „Lehrbuch der Elektrochemie“ entnommen [2]).

Folgende Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen wurden bei Berechnung der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lösungen angenommen:

$K = 52$ $Cl = 54$ $H = 272$

$Na = 32$ $NO_3 = 48$ $^1/_2\, Zn = 24$

In den Ketten, wo keine KCl-Lösung zwischen die Säuren eingeschaltet war, wurde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Säurelösungen nach Nernsts Formel für Konzentrationsketten berechnet:

$$\pi = \frac{u-v}{u+v}\, 0{\cdot}0575 \log \frac{C_1}{C_2} \qquad (7)$$ [3]

Tabelle 1.

Allgemeiner Typus der Kette: $MnO_2\, ^1/_{10}$-n. HNO_3—KCl—$^1/_{20}$-n. $HNO_3 MnO_2$.

Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·0346 Volt.

v für KCl	Berechnete Potentialdifferenz gegen		Totale Potentialdifferenz zwischen den Lösungen	Totale Potentialdifferenz der Kette	Beobachtete Potentialdifferenz der Kette
	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{20}$-n. HNO_3			
0	—	—	— 0·0121	0·0225	0·023
1	— 0·0125	0·0090	— 0·0035	0·0311	0·033
2	— 0·0169	0·0120	— 0·0049	0·0297	0·031
4	— 0·0222	0·0169	— 0·0053	0·0293	0·030
8	— 0·0282	0·0219	— 0·0063	0·0283	0.028
16	— 0·0352	0·0280	— 0·0072	0·0274	0·027
32	— 0·0430	0·0350	— 0·0080	0·0266	0·025
64	— 0·0516	0·0429	— 0·0087	0·0258	0·024
128	— 0·0607	0·0515	— 0·0092	0·0254	0·023

[1]) Diese Zeitschr. 18, 24; $C_m = C_{m'}$. [2]) Seite 124.

[3]) Diese Zeitschr. 4, 137.

Tabelle 2.

Allgemeiner Typus der Kette: MnO_2 $^1/_{10}$-n. HNO_3—KCl—$^1/_{100}$-n. HNO_3 MnO_2.

Elektromotorische Kraft an den Elektroden: = 0·1150 Volt.

v für KCl	Berechnete Potentialdifferenz gegen		Totale Potentialdifferenz zwischen den Lösungen	Totale Potentialdifferenz der Kette	Beobachtete Potentialdifferenz der Kette
	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{100}$-n. HNO_3			
0	—	—	— 0·0403	0·0747	0·075
1	— 0·0125	0·0046	— 0·0079	0·1071	0·111
2	— 0·0169	0·0059	— 0·0110	0·1040	0·106
4	— 0·0222	0·0079	— 0·0143	0·1007	0·102
8	— 0·0282	0·0109	— 0·0173	0·0977	0·099
16	— 0·0352	0·0148	— 0·0204	0·0946	0·095
32	— 0·0430	0·0198	— 0·0232	0·0918	0·091
64	— 0·0516	0·0256	— 0·0260	0·0890	0·088
128	— 0·0607	0·0326	— 0·0281	0·0869	0·086

Die Resultate in Kolumne 6 der Tabelle 1 und 2 stellen die Mittelwerte dreier Beobachtungsreihen dar. Die erste Kolumne giebt die Verdünnung einer Mole *KCl* in Litern an. Die Werte der fünften Kolumne wurden durch Addition der Zahlen der vierten Kolumne zu dem Werte der elektromotorischen Kraft an den Elektroden erhalten. Ströme, welche in der Richtung dieser letzteren flossen, d. h. von der verdünnten Säurelösung zur konzentrierteren, wurden positiv gerechnet, die entgegengesetzten negativ. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Resultaten ist sehr befriedigend, wenn man sich daran erinnert, dass die $^1/_{200}$-norm. Lösung von $Mn(NO_3)_2$ vollständig bei der Rechnung vernachlässigt wurde.

Die ersten Zeilen in beiden Tabellen stellen zwei schon in meiner früheren Arbeit behandelte Fälle dar. Das theoretische Resultat zeigt hier, dass die totale Potentialdifferenz, welche ohne Einschaltung von *KCl* nicht genau gleich derjenigen an den Elektroden allein, sondern ein wenig kleiner ist, bei Einschaltung von normal-*KCl* sich diesem Werte mehr nähert. Dies stimmt sehr gut mit meinen früheren Ergebnissen, und es sei daran erinnert, dass jene Messungen zumeist gegen eine Normal-Kalomelelektrode gemacht sind.

Normal-*KCl* hat also eine gewisse Tendenz die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lösungen zu vermindern, verliert diese Fähigkeit aber beim Verdünnen.

Messungen mit *KBr* und *KJ* gaben dieselben Resultate, wie die mit *KCl*. Dies war zu erwarten, da die Ionen $\bar{Br}$ und $\bar{J}$ dieselbe Beweglichkeit besitzen, wie $\bar{Cl}$.

Mit Lösungen von *NaCl* erhielt ich die in folgenden Tabellen verzeichneten Resultate (Tabelle 3, 4).

Tabelle 3.

Allgemeiner Typus der Kette: MnO_2 $^1/_{10}$-n. HNO_3—$NaCl$—$^1/_{20}$-n. $HNO_3 MnO_2$.

Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·0346 Volt.

v für KCl	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{10}$-n. HNO_3	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{20}$-n. HNO_3	Totale Potentialdifferenz zwischen den Lösungen	Totale Potentialdifferenz der Kette	Beobachtete Potentialdifferenz der Kette
0	—	—	— 0·0121	0·0225	0·023
1	— 0·0253	0·0253	0·0000	0·0346	0·036
2	— 0·0271	0·0251	— 0·0020	0·0326	0·034
4	— 0·0297	0·0265	— 0·0032	0·0314	0·032
8	— 0·0341	0·0295	— 0·0046	0·0300	0·029
16	— 0·0398	0·0339	— 0·0059	0·0287	0·027
32	— 0·0467	0·0397	— 0·0070	0·0276	0·027
64	— 0·0545	0·0466	— 0·0079	0·0267	0·025
128	— 0·0631	0·0544	— 0·0087	0·0259	0·024

Tabelle 4.

Allgemeiner Typus der Kette: MnO_2 $^1/_{10}$-n. HNO_3—$NaCl$—$^1/_{100}$-n. $HNO_3 MnO_2$.

Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·1150 Volt.

	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{100}$-n. HNO_3			
0	—	—	— 0·0403	0·0747	0·075
1	— 0·0253	0·0308	0·0055	0·1205	0·123
2	— 0·0271	0·0277	0·0006	0·1156	0·117
4	— 0·0297	0·0256	— 0·0041	0·1109	0·113
8	— 0·0341	0·0247	— 0·0094	0·1056	0·107
16	— 0·0398	0·0256	— 0·0142	0·1008	0·102
32	— 0·0467	0·0281	— 0·0186	0·0964	0·098
64	— 0·0545	0·0320	— 0·0225	0·0925	0·094
128	— 0·0631	0·0374	— 0·0257	0·0893	0·090

Tabelle 5.

Ketten mit $NaNO_3$. Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·0346 Volt.

	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{20}$-n. HNO_3			
0	—	—	— 0·0121	0·0225	0·023
1	— 0·0232	0·0220	— 0·0012	0·0334	0·034
2	— 0·0203	0·0228	— 0·0025	0·0321	0·033
4	— 0·0288	0·0250	— 0·0038	0·0308	0·032
8	— 0·0335	0·0285	— 0·0050	0·0296	0·030
16	— 0·0395	0·0334	— 0·0061	0·0285	0·029
32	— 0·0465	0·0394	— 0·0071	0·0275	0·028
64	— 0·0544	0·0464	— 0·0080	0·0266	0·026
128	— 0·0630	0·0544	— 0·0086	0·0260	0·025

Tabelle 6.

Ketten mit $NaNO_3$. Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·1150 Volt.

	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{100}$-n. HNO_3			
0	—	—	— 0·0403	0·0747	0·075
1	— 0·0232	0·0246	0·0014	0·1164	0·114
2	— 0·0253	0·0227	— 0·0026	0·1124	0·112
4	— 0·0288	0·0217	— 0·0071	0·1079	0·109
8	— 0·0335	0·0220	— 0·0115	0·1035	0·105
16	— 0·0395	0·0237	— 0·0158	0·0992	0·101
32	— 0·0465	0·0269	— 0·0196	0.0954	0·098
64	— 0·0544	0·0313	— 0·0231	0·0919	0·095
128	— 0·0630	0·0371	— 0·0259	0·0891	0·090

Man sieht, dass Ketten mit normal $NaCl$ fast genau die Potentialdifferenz ergeben, die sich für die Elektroden allein berechnet. Man kann daher sagen, dass Einschaltung von $NaCl$ fast besser als die von KCl die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der Lösungen zum Verschwinden bringt.

Als nächstes Salz wurde $NaNO_3$ untersucht: Die in Tabellen 5 und 6 damit erhaltenen Resultate sind sehr ähnlich denen mit $NaCl$. Dies kommt daher, dass das Ion $\overline{NO}_3$ nahezu dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besitzt wie das Ion $\overline{Cl}$.

Um zu sehen, welche Resultate man bei Änderung der Elektroden selbst erhält, führte ich einige Beobachtungen mit Zinkelektroden aus. Zink von Kahlbaum wurde sorgfältig gereinigt und zu Elektroden verarbeitet. Dieselben gaben gegen eine Normal-Kalomelelektrode in einer Lösung von $Zn(NO_3)_2$ keine konstante Potentialdifferenz. Nach dem Amalgamieren wurden sie in einer verdünnten Lösung von $Zn(NO_3)_2$ mehrere Stunden in Kontakt miteinander stehen gelassen. Ich konnte alsdann einige erhalten, welche gegen die Normalelektrode gleiche Werte ergaben. Nur solche wurden zu den Messungen weiter verwendet. Um konstante Resultate zu erhalten, musste ich sie alle ein bis zwei Tage neu reinigen und amalgamieren. Im besten Falle waren die Resultate doch nicht von der Genauigkeit, wie bei den MnO_2-Elektroden. Die Elektroden tauchten in eine Lösung von $Zn(NO_3)_2$, welche durch Einwirkung bekannter Mengen von HNO_3 auf einen Überschuss von $ZnCO_3$, Filtrieren und Verdünnen auf das gewünschte Volumen hergestellt war.

Die Potentialdifferenz an den Elektroden wurde berechnet nach der Formel:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0575}{2} \log \frac{c_1}{c_2}. \tag{8}$$

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschiedenen Konzentrationen von $Zn(NO_3)_2$ wurde nach einer zu (7) völlig analogen Formel berechnet. Die Potentialdifferenz zwischen $Zn(NO_3)_2$ und KCl resp. den anderen Salzen wurde wie früher nach der Formel von Planck berechnet, indem man die Wanderungsgeschwindigkeit von $^1/_2$ Zn einsetzte und die Konzentrationen in g-Äquivalenten anstatt in g-Molen ausdrückte. Plancks Formel ist allerdings nicht für einen solchen Fall abgeleitet, aber der hier durch ihre Anwendung begangene Fehler kann nicht sehr beträchtlich sein, und in gewissem Grade war es interessant zu sehen, wie weit hier diese Art der Berechnung mit der Beobachtung stimmt. Die Zahlen vor dem Zeichen $Zn(NO_3)_2$ beziehen

sich alle auf g-Äquivalente. Die Messungen wurden mit denselben Salzen, wie früher, gemacht:

Tabelle 7.

Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·0201 Volt.

v für KCl	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2$	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{50}$-n. $Zn(NO_3)_2$	Totale Potentialdifferenz zwischen den Lösungen	Totale Potentialdifferenz der Kette	Beobachtete Potentialdifferenz der Kette
Typus der Kette: $Zn.^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2—KCl—^1/_{50}$-n. $Zn(NO_3)_2Zn$.					
0	—	—	0·0134	0·0335	0·035
1	0·0002	0·0014	0·0016	0·0217	0·021
2	0·0012	0·0008	0·0020	0·0221	0·020
4	0·0026	0·0001	0·0027	0·0228	0·018
8	0·0045	— 0·0009	0·0036	0·0237	0·019
16	0·0071	— 0·0023	0·0048	0·0249	0·021
32	0·0105	— 0·0041	0·0064	0·0265	0·024
64	0·0150	— 0·0065	0·0085	0·0286	0·025

Tabelle 8.

Typus der Kette: $Zn.^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2—NaCl—^1/_{50}$-n. $Zn(NO_3)_2Zn$.

$NaCl$					
0	—	—	0·0134	0·0335	0·035
1	— 0·0150	0·0295	0·0145	0·0346	0·030
2	— 0·0109	0·0251	0·0142	0·0343	0·030
4	— 0·0069	0·0208	0·0139	0·0340	0·029
8	— 0·0033	0·0165	0·0132	0·0333	0·028
16	0·0023	0·0123	0·0146	0·0347	0·028
32	0·0075	0·0080	0·0155	0·0356	0·029
64	0·0132	0·0035	0·0167	0·0368	0·031

Tabelle 9.

Typus der Kette: $Zn.^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2—NaNO_3—^1/_{50}$-n. $Zn(NO_3)Zn$.

$NaNO_3$					
0	—	—	0·0134	0·0335	0·035
1	— 0·0110	0·0234	0·0124	0·0325	0·029
2	— 0·0075	0·0193	0·0118	0·0319	0·028
4	— 0·0041	0·0156	0·0115	0·0316	0·027
8	— 0·0002	0·0123	0·0121	0·0322	0·028
16	0·0041	0·0088	0·0129	0·0330	0·028
32	0·0090	0·0051	0·0141	0·0342	0·030
64	0·0144	0·0012	0·0156	0·0357	0·032

Der positive Strom geht von der verdünnten zur konzentrierteren $Zn(NO_3)_2$-Lösung. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist in den Ketten mit KCl-Einschaltung sehr gut. Umrühren der Lösungen kann die elektromotorische Kraft recht merklich ändern. Die höchsten Werte, welche man nach Umrühren der Lösungen an den Elektroden erhält, wurden als die richtigen angenommen, aber dann waren eben die Resultate in der letzten Dezimalstelle mehr oder weniger unsicher.

Beim Vergleich von Tabelle 1 und 7 bemerkt man, dass die Ein-

schaltung von KCl-Lösung in die Kette im ersten Falle die totale elektromotorische Kraft der Kette vergrössert, dagegen im zweiten Falle verkleinert. In beiden Fällen hebt normal KCl die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der Lösungen fast vollständig auf, indem die totale elektromotorische Kraft nur sehr wenig von der an den Elektroden allein verschieden ist.

$NaCl$ und $NaNO_3$ haben nach Tabelle 8 und 9 nicht diese Wirkung, andererseits sollten sie nach der Theorie die elektromotorische Kraft ein wenig vergrössern. Nach der Beobachtung ist dies jedoch nicht der Fall, da sich eine kleine Verminderung des Potentials zeigt. Diese Abweichung kann einer unrichtigen Anwendung der Planckschen Formel zugeschrieben werden, da diese wie gesagt nur für einwertige Ionen abgeleitet war. Um zu zeigen, dass an den Kontaktstellen der Lösungen infolge der Verdünnung des KCl und der anderen Salze nichts auftritt, was abnorme Potentialdifferenzen einführen könnte, machte ich folgende Messungen in Tabelle 10.

Tabelle 10.

Kette (a) = $MnO_2\,{}^1/_{10}$-n. HNO_3—KCl—${}^1/_{10}$-n. HNO_3MnO_2.
Kette (b) = $Zn.{}^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2$—KCl—${}^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2Zn$.

v für KCl	Potentialdifferenz von (a)	Potentialdifferenz von (b)
0	0	0
1	0	0
2	0	0
4	0	0
8	0	0
16	0	0
32	0	0
64	0	0

Dies zeigt schliesslich, dass die Verdünnung der KCl-Lösung keine störende Wirkung irgend welcher Art einführt. Zeitmangel hinderte mich an weiteren Versuchen, doch hoffe ich dieselben später noch fortzusetzen.

Im ganzen sind diese Resultate eine Bestätigung der Formel von Planck für Konzentrationsketten zwischen Lösungen verschiedener Salze.

Middletown (Conn. U. S. A.), Chem. Laboratorium der Wesleyan-Universität, April 1896.

Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen.

Von

Richard Abegg.

(Mit 1 Figur im Text.)

Nachdem die ersten Untersuchungen[1]), die den obigen Gegenstand behandelten, sehr weitgehende Differenzen zwischen Theorie und Experiment einerseits, und den Experimenten unter sich andererseits geliefert hatten, war es Nernst und mir gelungen[2]), theoretisch wie experimentell in den benutzten Methoden Fehlerquellen aufzudecken, welche diese Differenzen zu erklären vermögen und, geeignet in Rechnung gesetzt, eine für die damals von uns erreichte Genauigkeit befriedigende Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der Theorie ergeben. Es schien mir jedoch erwünscht, die damals mit sehr einfachen Hilfsmitteln durchgeführte Methode zu verfeinern, um den Grad dieser Übereinstimmung genauer festzustellen, und auch um den Zweifeln näher zu treten, die einige seitdem über diesen Gegenstand erschienene Arbeiten[3]) verursachen könnten, wenn sie auch den Fehlerquellen die Aufmerksamkeit nicht widmen, die ihnen nach unseren citierten Ausführungen zukommt.

Die Versuchsmethode.

Das Prinzip des früher von Nernst und mir benutzten Apparates wurde als zweckentsprechend beibehalten, nur war einerseits eine genaue Regulierung der Temperatur des Kältebades und der Rührung, andererseits eine feinere Ablesung der scheinbaren Gefriertemperatur zu erstreben. Zur Erreichung des letzteren standen zwei Wege offen, entweder nach Loomis eine mikroskop-mikrometrische Ablesung eines $^1/_{100}$-gradigen Thermometers oder die Verwendung eines noch feiner geteilten, etwa $^1/_{1000}$-gradigen wie Jones. Ich wählte das letztere, da

---

[1]) Jones, Diese Zeitschr. **11,** 110 u. 529; **12,** 623 (1893); Loomis, Wied. Ann. **51,** 500 (1894).

[2]) Nernst und Abegg, Diese Zeitschr. **15,** 681 (1894).

[3]) Jones, Diese Ztschr. **18,** 283 (1895); Loomis, Wied. Ann. **57,** 495 (1896).

mir im hiesigen physikalisch-chemischen Institut ein derartiges Instrument[1]) zur Verfügung stand. Es war direkt in $^1/_{500}$ Grade geteilt, die Skala umfasste 1 Grad von 23·8 cm Länge und liess sich mit einem Fernrohr genau genug ablesen, um die $^1/_{10000}$ mit hinreichender Sicherheit bestimmen zu können. Prinzipiell scheint mir die Benutzung eines solchen fein geteilten Instruments oder einer feinen Ablesung eines gröberen $^1/_{100}$-gradigen (nach Loomis) völlig gleichwertig, nur erlaubt ersteres wohl einen einfacheren Versuchsaufbau, was als rein praktischer Vorteil gelten mag.

Das Volum der gefrierenden Lösung wurde der Grösse der Thermometerkugel (ca. 10 cm hoch, 13 mm Durchmesser) wegen zu 1 Liter gewählt und in einem Becherglas untergebracht, welches davon zu etwa $^3/_4$ seiner Höhe erfüllt wurde (siehe Figur). Dies Becherglas ruht auf einem Korkring in der Luftkammer, einem Messinggefäss von 21 cm Höhe und 16 cm Durchmesser. Die Lage des Becherglases ist durch 3 an den Innenwänden der Luftkammer angebrachte Korkkeile fixiert. Auf den umgelegten oberen Rand des Luftmantels lässt sich durch Vermittelung eines Gummiringes der Metalldeckel mit vier Klemmen luftdicht aufschrauben. Der Innenraum der Luftkammer kommuniziert mit der Zimmerluft durch vier etwa 7 cm hohe Messingrohre. Das eine weiteste dient zur Aufnahme des Thermometers und ist in der Mitte des Deckels eingesetzt. Zwei andere symmetrisch dazu liegende dienen dem Rührer zur Führung, sie sind innen mit je einem Feinsilberrohr ausgekleidet und mit Feinsilberplatten oben und unten verschlossen, durch welche nur die Glasrohrstiele des Rührers gehen. Dadurch ist eine seitliche Verschiebung des Rührers verhindert, die sonst zu unregelmässigem Kratzen desselben an den Glaswandungen und variierender Wärmeentwickelung führen könnte. Die vierte Röhre dient zum Einpipettieren der Mutterlösungen, deren Verdünnungen untersucht werden sollen. Alle Metallteile der Luftkammer, namentlich des Deckels, waren sorgfältig mit Asphaltlack überzogen.

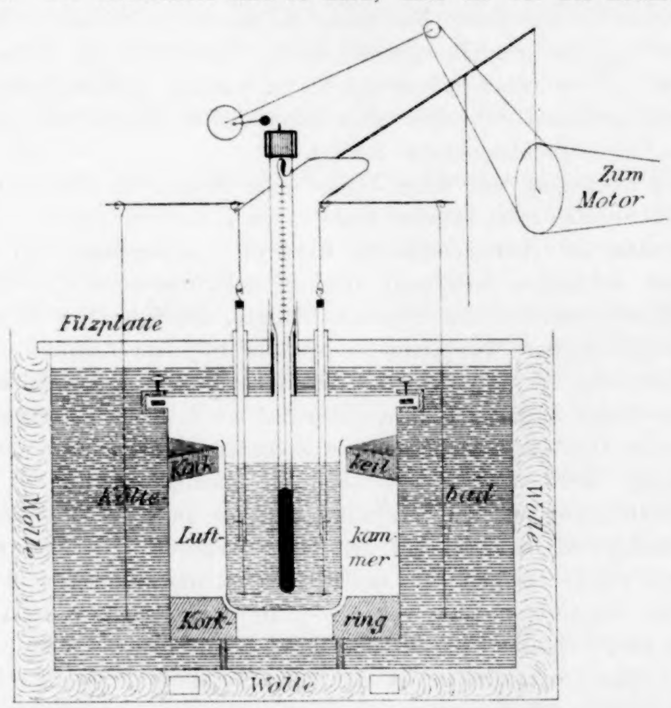
Das Blatt des Rührers[2]) ist von Feinsilber genau entsprechend dem von Nernst und mir (loc. cit.) angewandten verfertigt. Äusserer

---

[1]) von F. O. R. Götze in Leipzig gefertigt.

[2]) In Bezug auf Rührvorrichtungen mag hier eine Erfahrung Platz finden, die im Laufe einer anderen Untersuchung im hiesigen Institut von dem zu früh verstorbenen Herrn Rogers gemacht wurde: rotierende Rührer, wie die Wittsche Turbine, erzeugen danach konstante Strömungen und verursachen entsprechend ungleichartige Wärmeverteilung in der Flüssigkeit, sind also unverwendbar, wo das Rühren zur Verhütung der Ausbildung von Temperaturunterschieden dienen soll.

und innerer Durchmesser sind so gewählt, dass Gefässwandung und Thermometerkugel bei der Auf- und Abbewegung nicht berührt werden können. An das Blatt sind an zwei der Lage der Führungsrohre im Deckel entsprechenden Stellen dicke Feinsilberdrähte eingenietet, die jedoch, um die Wärmeleitung zu verringern, nicht direkt als Führungen nach aussen gehen, sondern ihrerseits in Glasröhren mit Hilfe feinsilberner Schräubchen durch seitliche Löcher in der Glasrohrwand befestigt sind. Die Silberstiele sind so kurz, dass sie bei der höchsten



Stellung des Rührers nicht aus dem Deckel hervorkommen. Die Bewegung des Rührers wird durch passende Übertragung eines Hebelwerkchens mit einem Heinricischen Heissluftmotor kleinsten Modells betrieben, der behufs Erzielung konstanter Geschwindigkeit mit der vorzüglich funktionierenden Nernstschen Gasregulierung[1]) gekuppelt wurde. Weiter unten wird belegt werden, dass die Konstanz der Rührgeschwindigkeit sorgfältig beobachtet werden muss. Das Rührwerk war so bemessen, dass der Rührer beim Gange nie aus der Flüssigkeit gehoben werden konnte.

[1]) Beschrieben von Smale, Wied. Ann. 57, 219 (1896).

An das Rührwerk war gleichzeitig ein zweiter äusserer Rührer angebracht, der das Kältebad bewegte. Dieses befand sich um die Luftkammer in einem grossen Blechgefäss von 30 cm Höhe und 34 cm Durchmesser. Die Luftkammer ruhte darin auf drei etwa 4 cm hohen auf dem Boden angelöteten Füssen und war von der Kältemischung bis etwa 3 cm über den Deckel umspült. Gegen die Einwirkung der Aussentemperatur war das Kältebad von oben mit einer dicken Filzplatte bedeckt, die in der Mitte durchschnitten war und nur Löcher für das grosse Thermometer, inneren und äusseren Rührer und ein $^1/_{100}$-gradiges Thermometer hatte. Letzteres ragte in das Kältebad hinein. Von unten und an den Seiten war das Kältebadgefäss in einem noch grösseren mit einer etwa 6 cm dicken Schicht von Wollabfällen von der Aussentemperatur isoliert.

Es gelang auf diese Weise ohne Mühe, die Temperatur des Kältebades stets während eines vollen Tages innerhalb $^1/_{100}$ Grades konstant zu erhalten, ohne ein Kryohydrat anzuwenden, nur vermittelst einer schwachen Salzlösung (Gefrierpunktsdepression $< 0{\cdot}8^0$ ca.) und zerkleinertem Eis oder bequemer Schnee, der jedoch in diesem Winter hier selten war. Die Zimmertemperatur resp. ihr Abstand von der des Kältebades ist natürlich für die Konstanz des letzteren massgebend. Die obigen Angaben beziehen sich auf die in meinen Versuchen obwaltenden Umstände, bei denen die Zimmertemperatur meist unter $+ 6^0$ betrug. Wird sie wesentlich höher, so schmilzt das Eis des Kältebades schnell genug, um die Salzlösung merklich zu verdünnen und so ihren Gefrierpunkt in merklicher Zeit heraufzurücken. Es lassen sich jedoch auch tiefere Temperaturen des Kältebades, wie $- 2^0$ und darunter, bei einer Zimmertemperatur von ca. $+ 10^0$ lange genug konstant erhalten, um eine Versuchsreihe durchzuführen (d. h. etwa 2—4 Stunden).

Man hat es also in der Hand, die Temperatur des Kältebades kontinuierlich durch Konzentrieren oder Verdünnen der Salzlösung zu ändern. Es hat sich jedoch als praktisch erwiesen, dieselbe nicht tiefer als ca. $- 0{\cdot}8^0$ zu wählen, weil sonst die Zimmerwärme (bei $+ 6^0$) nicht mehr genügt, das Einfrieren des inneren Rührers in seinen Führungen zu verhindern.

Mit dem Motor des Rührwerks wird gleichzeitig ein kleines Klopfwerk betrieben, welches gegen die Kappe des Thermometers schlägt und so dessen kontinuierliche Einstellung veranlasst, die, wie schon Loomis bemerkt, ohne Klopfen nicht erreichbar ist. Die Art des Klopfwerkes dürfte durch die Figur ausreichend angedeutet sein.

Die Versuche wurden in folgender Weise mit diesem Apparat angestellt:

Das als Gefriergefäss dienende Becherglas wurde zunächst mit 1000 cm³ Wasser von Zimmertemperatur ($+4^0 \pm 4^0$) gefüllt und, ohne den Rührer des Apparates zu benutzen, in einer Kältemischung von etwa -2^0 bis -3^0 auf Beträge unterkühlt, die ein Ausfrieren von weniger als $1^0/_0$ des Wassers bedingen, also höchstens auf -0.8^0. Korrektionen an den Konzentrationen wurden nicht angebracht. Die Unterkühlung wurde mit einem $^1/_{50}$-gradigen Thermometer messend verfolgt. Nach Erreichung des gewünschten Grades wurde das Gefäss aus der Kältemischung gehoben, durch Einimpfen von etwas reinem Eis das Ausfrieren eingeleitet und unter kräftigem Rühren mit einem einfachen Glasrührer beendigt.

Erst nun wurde der Rührer des Apparates hineingesetzt, weil sich sonst das Eis zum grössten Teil an ihm ausscheiden würde, wo es zusammengeballt auch während des Spiels des Rührers verbleiben und in der Flüssigkeit schlecht verteilt würde.

Gefriergefäss und Rührer werden nun möglichst schnell in die Luftkammer gesetzt, die bereits bis nahe an den Rand im Kältebad steht, Gummiring und Deckel aufgeschraubt, das Kältebad bis etwa 3 cm über das Niveau des Deckels eingefüllt und mit den Filzplatten zugedeckt.

In das mittlere Deckelrohr wird mit einem Stück Gummischlauch das $^1/_{500}$-gradige Thermometer (immer gleich tief) eingesenkt und nach Verbindung des Innenrührers mit dem Hebelwerk der Motor in Gang gesetzt, worauf sich alsbald der (scheinbare) Gefrierpunkt des Wassers einstellte.

Wie Nernst und ich früher gezeigt haben, ist die Konvergenztemperatur, d. h. diejenige, der Wasser resp. Lösung innerhalb des Gefriergefässes zustreben würden, wenn kein Eis sich darin befände, nicht nur von der Temperatur des Kältebades, sondern auch von der Geschwindigkeit des Rührens abhängig, welches die Konvergenztemperatur durch die erzeugte Wärme über die Temperatur des Bades erhöht. Die Bestimmung der Konvergenztemperatur ist daher für die Beurteilung der Grösse einer etwa notwendigen Korrektion von Wichtigkeit. Sie ergiebt sich gleichzeitig mit der Newtonschen[1]) Konstanten aus der messenden Verfolgung des Wärmeaustausches der Flüssigkeit (ohne Eis) im Gefriergefäss mit dem Kältebade nach der Gleichung:

[1]) Siehe unsere citierte Abhandlung S. 683 und 686.

$$dt = k(t_0 - t)\,dz,$$

worin k die Newtonsche Konstante, t die (variable) Temperatur t zur Zeit z und t_0 die Konvergenztemperatur bedeutet. Ich stellte solche Messungen an, indem ich in das Gefriergefäss des eben beschriebenen Apparates 1 Liter Wasser oder verdünnter Lösung von wenigen Zehntel über 0° füllte, das Kältebad auf —0·4° bis —0·8° einstellte (natürlich während je einer Versuchsreihe konstant) und die Abkühlung mass.

Es ergab sich so bei einer Rührgeschwindigkeit von 26 Auf- und Niedergängen des Rührers pro Minute, derjenigen, bei welcher fast alle folgenden Versuche angestellt wurden,

$$k = 0{\cdot}012\ \mathrm{min}^{-1} \quad \text{und} \quad t_0 = +\,0.36^\circ$$

über der Temperatur des Kältebades, bei einer Rührgeschwindigkeit von 18 Hüben pro Minute:

$$k = 0{\cdot}009\ \mathrm{min}^{-1} \quad \text{und} \quad t_0 = +\,0{\cdot}24^\circ$$

über dem Kältebad.

Die Änderung von k mit der Rührgeschwindigkeit ergiebt, wie zu erwarten, dass, je mehr gerührt wird, um so schneller die Flüssigkeit dem Temperaturgleichgewicht zueilt. Dieses aber, die Konvergenztemperatur, wird gemäss der stärkeren Wärmeentwicklung durch schnelleres Rühren nach oben verschoben und zwar, wie man sieht, ganz beträchtlich.

Nach den obigen Zahlen, und da die Erhöhung über das Kältebad bei der Rührgeschwindigkeit 0 sicher auch 0 ist, scheint diese Erhöhung der Konvergentemperatur einfach proportional der Anzahl Hübe zu sein, so dass pro Hub die Erhöhung um ca. 0·0135° wüchse, was jedoch nicht näher untersucht wurde.

Zum Beleg, wie wichtig die Konstanterhaltung der Rührgeschwindigkeit ist, sei eine von mehreren derartigen Beobachtungen angeführt, die an der Lösung X der später zu erwähnenden 4. Rohrzuckerserie angestellt wurde:

Bei einer Kältebadtemperatur von —0·61° fand sich zwischen der Thermometereinstellung bei 18 und 27 Rührhüben pro Minute ein Temperaturunterschied von $^{16}/_{10000}$ Grad, nämlich 0·0787° resp. 0·0771° Erniedrigung, d. h. eine Differenz, welche bei Depressionen von ca. 0·01° bereits 16% Unsicherheit bedingt und den Ablesefehler um gut das 10fache überschreitet.

Man ist also allein durch Verschiedenheit des Rührens im stande, bei völliger Konstanz des Kältebades kleine Depressionen vollständig zu entstellen und die, wenn auch unbewusste, Möglichkeit solcher enormer prozentischer Fehler schon allein auf Grund ungleichmässigen

Rührens erscheint bei **keiner** der bisher benutzten Methoden in ausreichendem Masse ausgeschlossen.

Diese Änderungen der scheinbaren Gefriertemperatur durch Verschiedenheit des Rührens sind übrigens nicht allein eine Folge der damit geänderten Konvergenztemperatur, sondern auch der geänderten Geschwindigkeit (K unserer citierten Abhandlung), mit der sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Eis herstellt.

In Betreff der Konvergenztemperatur sei noch bemerkt, dass sie bei meinem oben beschriebenen Apparat von der Zimmertemperatur innerhalb etwa 10° als bis auf $^1/_{100}{}^0$ nahezu unabhängig sich ergab, was ich als einen nicht unwesentlichen Vorteil meiner Methode vor allen übrigen hervorheben möchte.

Von mehreren Serien zur Bestimmung der Konvergenztemperatur möchte ich des Beispiels wegen eine anführen, bei der die begleitenden Umstände die folgenden waren:

Rührgeschwindigkeit	26 Hübe/Minute
Kältebad	— 0·39°
Nullpunkt des grossen Thermometers	0·786.

Die Temperaturablesungen t am grossen Thermometer beziehen sich auf den angegebenen Nullpunkt = 0°, auf den Lücken von je zweien stehen die Zeiten z, die der Quecksilberfaden zur Zurücklegung des Intervalls gebraucht in Minuten und die aus der Konvergenztemperatur damit berechneten **Newton**schen Konstanten k:

t	z	k
0·920°		
	2·25	0·010
0·916		
	3·17	0·010
0·910		
	5·08	0·011
0·900		
	16·42	0·011
0·870		
	5·75	0·012
0·860		
—	mit veränderter Rührgeschwindigkeit bis	
0·822		
	5·83	0·011
0·816		
	5·67	0·011
0·8103		
	109·0	0·016
0·7352		
	18·0	0·013
0·7320		
	3·0	0·009
0·7317		
	12·0	0·013
0·7300		

Konvergenztemperatur 0·72° = — 0·066°
= 0·32° über dem Kältebad[1]).

[1]) Der oben angegebene Wert + 0·36° für 26 Rührbewegungen pro Minute ergab sich als Mittel aus mehreren derartigen Bestimmungen.

Die Konvergenztemperatur wird aus solchen Beobachtungen am einfachsten bestimmt, indem man durch Probieren ermittelt, mit welcher die k-Werte am besten konstant sind; man erhält dadurch zugleich ein Bild über die Zuverlässigkeit beider Grössen.

Die Bereitung der Lösungen geschah bei zusammengesetzt bleibendem Apparat dadurch, dass von einer Mutterlösung durch das offene Deckelrohr mit einer Pipette abgemessene Quantitäten zugesetzt wurden. Die benutzte Pipette, deren Auslauföffnung sehr weit (etwa 4 mm im Durchmesser) gemacht wurde, damit die meist unterkühlte Mutterlösung möglichst schnell ausfliesse, wurde auf ihren Gehalt bei 0^0 bis -2^0 kalibriert, sie entliess von leichtfliessenden Lösungen unter diesen Umständen 4·79 cm³, von zähfliessenden jedoch merklich weniger, z. B. von 1-normaler Rohrzuckerlösung nur 4·69 cm³, von 1·1-normaler Weinsäure 4·73 cm³, Zahlen, welche als Mittel aus mehreren Pipettierungen gewonnen wurden. Die möglichen Pipettierfehler können infolge der weiten Spitze $\pm 2^0/_0$ erreichen. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Fehlers wird natürlich mit der zunehmenden Zahl der Pipettierungen stark vermindert. Die Konzentrationen wurden in leicht ersichtlicher Weise aus derjenigen der Mutterlösung, dem betr. Pipettenvolum und dem um die Pipettenvolumina vergrösserten Flüssigkeitsvolumen [1]) berechnet. In den weiter unten folgenden Versuchen sind die Konzentrationen mit I, II, III, etc. bezeichnet entsprechend einem Gehalt an 1, 2, 3, etc. zugefügten Pipetten der Mutterlösung.

Die Temperatureinstellung des grossen Thermometers bei Gefrierpunktsbestimmungen war infolge der erzielten Konstanz sowohl des Kältebades wie des Rührens eine äusserst sichere. Nach dem Einpipettieren von Mutterlösung wurde der Gang des Quecksilberfadens mit der Sekundenuhr verfolgt, um sich daraus über die Grösse der Einstellungsgeschwindigkeit (K unserer citierten Abhandlung) zwischen dem Eis und der betreffenden Lösung zu orientieren, worüber weiter unten die Rede sein wird. Der nach dem Sinken schliesslich erreichte Ruhepunkt, der bis auf die Beobachtungsgenauigkeitsgrenze je nach der Grösse von K in Zeiten von der Grössenordnung 5—10 Minuten sich einstellt, kann als absolut konstant bezeichnet werden. Ich habe häufig und mit den verschiedensten Lösungen dahingehende Versuche angestellt: solange der Motor in (konstantem) Gange ist und der Barometerdruck keine Schwankungen erleidet, lässt sich keine auch nur

[1]) Es wurde angenommen, dass die Newtonsche Konstante k des Apparates durch das Zupipettieren nicht wesentlich geändert wird.

irgend merkbare Änderung des Thermometerstandes konstatieren. Die Zimmertemperatur kann dabei Schwankungen von mehreren Graden, d. h. viel über den zehntausendfachen Betrag der in Frage stehenden Temperaturänderungen aufweisen.

Einige Beobachtungen seien als Beleg angeführt: In Lösung V der weiter unten folgenden Rohrzuckerserie 2 hatte sich das Thermometer auf den Skalenteil 0·7401 eingestellt, was am 2. März 1896 mittags $1^1/_4$ Uhr abgelesen wurde. Nachmittags $4^1/_4$ Uhr, also nach 3 Stunden, wurde abermals abgelesen, und ohne vorher das Beobachtungsdiarium eingesehen zu haben, um nicht durch dessen Angabe beeinflusst zu werden, fand ich denselben Wert. Der Barometerstand hatte sich währenddes nicht geändert, und der Motor war im Gang geblieben.

Wenn der Motor angehalten wird, so schwimmt das in der Lösung ausgefrorene Eis nach oben, und die unteren Schichten der Flüssigkeit kühlen sich infolge der niedrigeren Temperatur des Kältebades ab, sobald jedoch das Rührwerk wieder in Gang gesetzt wird, stellt sich die früher gefundene Temperatur wieder her: so sank die an der Thermometerskala zu 0·7200 abgelesene Gefriertemperatur der Lösung VI der Rohrzuckerserie 4 am 7. März 1896 über Mittag beim Abstellen der Rührung auf 0·692, stellte sich aber nach $1^1/_2$ Stunden wieder genau auf 0·7200 ein, als das Rührwerk im alten Tempo im Gang gesetzt wurde. Ähnliche Beobachtungen wurden häufig und stets mit demselben Resultat gemacht.

Eine derartige Sicherheit der Einstellung, die im Verhältnis die des gewöhnlichen Beckmannschen Apparates weit übertrifft, ist natürlich für die Erreichung zuverlässiger Messungen von grosser Wichtigkeit.

Die Herstellbarkeit so genau konstant zu erhaltender Temperaturen dürfte jedoch auch an sich für die messende Physik von einigem Interesse sein. Es scheint sogar bei Verfeinerung der Ablesevorrichtung des grossen Thermometers nicht ausgeschlossen, die Genauigkeit von Temperaturdifferenzmessungen noch ein ziemliches Stück weiter zu treiben.

Über Handhabung und Erfahrungen bezüglich des grossen Thermometers seien noch einige Bemerkungen vorangeschickt.

Auf Grund bereits der ersten orientierenden Versuche mit dem Apparat zeigte sich, dass man auf die Vorsicht verzichten konnte, das Thermometer dauernd auf 0° zu erhalten. Die Erwärmung desselben auf Zimmertemperatur während der Versuchspausen und das Übertreten des Quecksilbers in das obere Reservoir hat lediglich zur Folge, dass die Einstellung auf 0° zu Anfang einer Versuchsreihe einige Zeit bis zum Konstantwerden braucht, was natürlich auf Rechnung der ela-

stischen Nachwirkung des Glases kommt; diese ist jedoch bei dem Jenenser Normalglas des Thermometers gering genug, um innerhalb etwa 15 Minuten unmerklich zu werden. Übrigens lässt die Erscheinung der elastischen Nachwirkung sich an solchen feinen Themometern sehr deutlich verfolgen.

Der Einfluss von Barometerdruckänderungen ist ebenfalls sehr ausgeprägt, wie die folgende Beobachtungsreihe ergiebt, die die Thermometereinstellungen für Eis mit destilliertem Wasser an verschiedenen Tagen bei den angegebenen Barometerdrucken enthält.

Thermometer	Barometer
0·7741	747 mm
0·7738	744·5
0·7736	741
0·7733	742
0·7724	741
0·7681	736·5
0·7670	732·5
0·7668	727·5

Die Variationen der Einstellung rühren jedoch, wie eine nähere Betrachtung der Zahlen zeigt, sicher nicht allein von den Luftdruckänderungen her, sondern dürften auch kleinen zufälligen Verunreinigungen des destillierten Wassers zuzuschreiben sein, auf dessen genau gleiche Beschaffenheit kein besonderer Wert gelegt wurde.

Der Einfluss des Luftdrucks wurde auch noch in folgender Weise untersucht:

Das Deckelrohr, welches zum Einpipettieren der Lösung dient, wurde durch einen darübergezogenen Schlauch mit dem offenen Rohr eines Quecksilberbarometers luftdicht verbunden, ebenso untereinander die beiden Führungsrohre für den inneren Rührer, so dass das Innere des Luftmantels gegen aussen luftdicht abgeschlossen war, da das Thermometer im Mittelrohr ebenfalls mit Gummi eingedichtet war. Man konnte nun nach Einstellung irgend eines Gefrierpunktes im Inneren durch Einblasen oder Absaugen von Luft, was mit Hilfe eines zwischen Deckelrohr und Barometer eingeschalteten verschliessbaren **T**-Stücks geschah, ziemlich beträchtliche Druckänderungen hervorrufen und ihre Grösse unmittelbar am Barometer ablesen, dieselben auch durch Öffnen des **T**-Stückverschlusses schnell auf den jeweiligen Druck der Atmosphäre zurückgehen lassen. Man kann jedoch auf diesem Wege auch nur die Grössenordnung der Variation des Thermometerstandes durch Druck ermitteln, da man gezwungen ist, um die Rührerführungsröhren dicht zu verschliessen, das Rühren selbst einzustellen, wodurch sich die

Temperatur im Gefriergefäss in unkontrollierbarer Weise ändern kann und thatsächlich ändert.

So ergab

Druckerhöhung	Steigen des Thermometers	
+ 11·5 mm *Hg*	+ 14 mm	14^{-4} °
— 54 „	— 90	„
+ 48·5 „	+ 93	„
— 54·5 „	— 128	„

im Mittel also etwa 2.10^{-4} Grad pro 1 mm Quecksilberdruck. Man ersieht, dass Barometerstandsänderungen von gewöhnlicher Grösse bei Depressionen bis zur unteren Grenze von etwa 0·01° bei der erreichten Genauigkeit ohne Gefahr vernachlässigt werden können. Andererseits können grössere Schwankungen des Atmosphärendruckes, wie sie ja nicht ganz selten sind, sehr bemerkbar werden, wie z. B. die unten folgende 3. Rohrzuckerserie zeigt.

Es sei noch einer Veränderung gedacht, die sich bei dem $^1/_{500}$-gradigen Thermometer während des Gebrauchs herausgestellt hat. Im Laufe der vorliegenden Untersuchung nahm nämlich seine Trägheit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der der Quecksilberfaden einer gegebenen Temperaturänderung folgt, beträchtlich ab.

Die Kenntnis derselben ist notwendig, wenn man aus dem Gang des Thermometers einen Schluss auf die Geschwindigkeit der Erreichung des Temperaturgleichgewichts zwischen Lösung und Eis, d. h. die Grösse von K in Nernsts und meiner gemeinsamen Arbeit (loc. cit.) ziehen will. Solange die Konstante der Thermometerträgheit gross gegen letztere ist, kann man den Gang des Quecksilberfadens wesentlich als von K allein beeinflusst ansehen, während anderenfalls, bei sehr grosser Thermometerträgheit, diese allein sich geltend macht. Anfänglich wurde nun die Thermometerträgheit bestimmt und ergab sich als klein genug, um gegen die Geschwindigkeit (Langsamkeit) der Temperaturausgleichung von Lösung und Eis vernachlässigt zu werden. Leider zeigte sich aber die nun stillschweigend gemachte Annahme, dass die Trägheit unveränderlich sei, am Schlusse der Versuche als unberechtigt, wo die Thermometereinstellungen mit einer anscheinend ziemlich plötzlich eingetretenen Langsamkeit erfolgten. Neue Bestimmung der Thermometerträgheit lieferte nun so bedeutend höhere Werte, dass die Erreichung des Temperaturgleichgewichts in der gefrierenden Lösung nun schnell gegenüber der Thermometereinstellung war. Daher mussten die Bestimmungen von K aus dem Gang des Thermometers verworfen werden, wenn auch vermutlich die anfänglichen Bestimmungen noch wenig von

dieser Veränderung des Thermometers betroffen sein dürften. Der Grund dieser Erscheinung lässt sich wahrscheinlich darin finden, dass in dem Innern des Thermometers Spuren von Luft vorhanden waren, die das Quecksilber und namentlich die innere Wand der Kapillare mit einer Oxydschicht verunreinigt haben, die sich zwar der direkten Wahrnehmung entzieht, jedoch durch ihre Adhäsion zur Vergrösserung der Trägheit des Fadens Anlass giebt.

Durch Abtrennen eines Teils des Quecksilberfadens im Beckmannschen Reservoir wurde nach Eintritt der Veränderung der Nullpunkt auf einen tiefer gelegenen Skalenteil verlegt, was zwar eine merkbare, aber nicht bedeutende Annäherung an den alten Zustand ergab, so dass nach wie vor dies Thermometer zur direkten Bestimmung von K seine Brauchbarkeit eingebüsst zu haben scheint.

Ein Urteil über die Grösse der Korrektionen, die an den beobachteten scheinbaren Gefrierpunktsdepressionen anzubringen sind, wurde deshalb auf anderem Wege, nämlich durch Variieren der Konvergenztemperatur gewonnen, wie weiter unten im Anschluss an die Versuchsergebnisse erörtert werden soll.

Um über den Gradwert des Thermometers wenigstens angenähert Aufschluss zu gewinnen, wurde dasselbe unter Vermittelung eines $^1/_{50}$-gradigen Beckmannschen Thermometers mit einem von der Reichsanstalt geprüften Normalthermometer folgendermassen verglichen:

Im oben beschriebenen Apparate wurde zunächst der Gefrierpunkt von destilliertem Wasser (1 Liter) eingestellt (bei einer Aussentemperatur von $-0{\cdot}8^0$ und Rührgeschwindigkeit 24). Sie ergab am $^1/_{50}$-Thermometer abgelesen $5{\cdot}601^0$; Herausheben und Wiedereinsenken ergab keine Verschiebung dieser Ablesung. Das an Stelle des $^1/_{50}$-Thermometers nun eingesetzte grosse ($^1/_{500}$) zeigte nach dem Konstantwerden $0{\cdot}9327^0$. Nun wurden dem Liter gefrierenden Wassers ohne Entfernung des grossen Thermometers 12·5 g Harnstoff zugesetzt, die vorher durch ca. 50 cm³ Wasser aus dem Liter in Lösung gebracht waren. Der Gefrierpunkt der hierdurch entstandenen (0·208-normalen) Harnstofflösung stellte sich an dem grossen Thermometer auf $0{\cdot}5478^0$ ein und ergab somit eine Depression $\Delta = 0{\cdot}3849^0$. Nach Austausch des grossen mit dem $^1/_{50}$-Thermometer zeigte dieses $5{\cdot}216^0$, also eine Depression $\Delta = 0{\cdot}385^0$, in nahezu völliger Übereinstimmung mit jenem. Das Normalthermometer, mit dem nunmehr das $^1/_{50}$-gradige zu vergleichen, war $^1/_{10}$-gradig geteilt. Es zeigte bei kaum herausragendem Faden in der obigen gefrierenden Harnstofflösung $-0{\cdot}375^0$ (Nullpunkt bei $+0{\cdot}01$). Dann wurde es gemeinsam mit dem $^1/_{50}$-gradigen Thermometer in ein

grosses Wasserreservoir getaucht, dieses zeigte 1·257°, das Normalthermometer (bis zum Ende des Fadens eingesenkt) + 7·00. Die Temperaturdifferenz dieses Bades und der gefrierenden Harnstofflösung ergiebt sich danach am Normal zu 7·375°, am $^1/_{50}$-gradigen zu 7·354°.

Die Korrektionen für den herausragenden Faden sind zwar nicht unmerklich, fallen aber als gleich für die obige Vergleichung von $^1/_{50}$-gradigem und dem grossen Thermometer heraus, wie eine leichte Überlegung lehrt. Für eine Depression von ca. 0·4° und eine Zimmertemperatur von ca. + 10° wird die Korrektion etwa — 0·0006°, woraus sich leicht ersehen lässt, dass sie für die im folgenden mitzuteilenden Depressionen nicht in Betracht kommt. Ebensowenig fällt sie ins Gewicht für die eben mitgeteilte Vergleichung von Normal und $^1/_{50}$-gradigem Thermometer, nach welcher sich somit für das grosse Thermometer der Gradwert um weniger als $^1/_2$% fehlerhaft ergiebt. Die Kalibrierung des $^1/_{50}$- wie des $^1/_{500}$-Thermometers mit abgerissenen Fäden ergab keine in Betracht kommenden Korrektionen.

Es mögen zunächst folgen:

Die Versuchsergebnisse.

Die meisten der angewandten Körper wurden in zwei, Rohrzucker in vier unabhängigen Serien untersucht, deren Vergleich sowohl einen Rückschluss auf die Genauigkeitsgrenze der Bestimmungen gestattet, wie auch die Wahrscheinlichkeit der Resultate erhöht, was zwar durch ihre Übereinstimmung mit der van't Hoffschen Theorie kaum erforderlich gewesen wäre, jedoch im Hinblick auf die vielen widersprechenden Angaben älterer und neuerer Untersuchungen, namentlich beim Rohrzucker sehr erwünscht schien.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

n den Gehalt der Lösung in Gramm-Molekeln pro Liter,
Δ die beobachtete Depression,
also Δ/n die Molekulardepression,
B den Barometerstand[1]).
d Dissociationsgrad aus Gefrierpunkt, d' aus Leitfähigkeit (S. 231).

---

[1]) Die Versuche, wo B nicht angegeben, sind ohne Beachtung des Barometerstandes, sonst aber in gleicher Weise wie die anderen ausgeführt. Die Zahlen rechtfertigen die Vermutung, dass der Luftdruck hinreichend konstant war, um sie nicht wesentlich zu entstellen. Wo B bei Bestimmung des Nullpunktes (Gefrierpunkt des reinen Wassers) verschieden von dem bei Lösung I angegebenen, wird der betr. Wert als B_0 über der Tabelle angegeben werden.

1. Natriumchlorid, Serie 1.

$NaCl = 58{\cdot}4$; Mutterlösung: 29·42 g pro Liter = 0·504-normal; Rührgeschwindigkeit[1]: 26; Aussentemperatur — 0·69°; Konvergenztemp. — 0·3°.

	n	Δ	Δ/n	$100\,d$	$100\,d'$
I.	0·00241	0·0094°	3·91	111	97
II.	0·00478	0·0187	3·91	111	96
III.	0·00714	0·0274	3·84	108	94
IV.	0·00948	0·0362	3·82	107	93·5
V.	0·01180	0·0436	3·70	100	93
VI.	0·01410	0·0516	3·66	98	93

2. Natriumchlorid, Serie 2.

Mutterlösung: 269·77 g pro Liter = 4·62-normal; Rührgeschwindigkeit 26; Aussentemperatur: — 0·75°; Konvergenztemperatur: — 0·35°; Unterkühlung[2]: 0·7°.

	n	Δ	Δ/n	$100\,d$	$100\,d'$
I.	0·0221	0·0784°	3·56	92	91
II.	0·0439	0·1565	3·57	93	88
III.	0·0653	0·2315	3·55	92	86
IV.	0·0871	0·3050	3·50	89	85
V.	0·1083	0·3756	3·47	88	84

3. Rohrzucker, Serie 1.

$C_{12}H_{22}O_{11} = 342$; Mutterlösung: 170·095 g pro Liter = 0·498-normal; Rührgeschwindigkeit 28; Aussentemperatur: — 0·45°; Konvergenztemp. — 0·12°.

	n	Δ	Δ/n
I.	0·00238	0·0045°	1·89
II.	0·00473	0·0094	1·99
III.	0·007065	0·0133	1·88
IV.	0·00938	0·0175	1·87
V.	0·01166	0·0214	1·84

4. Rohrzucker, Serie 2.

Mutterlösung: 210·76 g pro Liter = 0·617-normal (Gefrierpunktsdepression: 1·40°; Molekulardepression: 2·27); Rührgeschwindigkeit: 29; Aussentemperatur: — 0·51°; Konvergenztemperatur: — 0·15°; Unterkühlung: 0·5°.

	n	Δ	Δ/n
I.	0·00295	0·0052°	1·76
II.	0·00587	0·0108	1·84
III.	0·00877	0·0156	1·78
IV.	0·01163	0·0216	1·86
V.	0·01445	0·0267	1·85

[1] Die Rührgeschwindigkeit ist stets mit der Zahl der Auf- und Niederbewegungen des Rührers pro Minute angegeben.

[2] Zur Beurteilung der ausgeschiedenen Eismenge wird, soweit gemessen, die Unterkühlung des Wassers im Gefriergefäss vor Einbringen in den Apparat angegeben.

5. Rohrzucker, Serie 3.

Mutterlösung, wie Serie 2. Rührgeschwindigkeit: desgl. Aussentemp. — 0·49°; Konvergenztemperatur: — 0·13°; Unterkühlung: 0·5°.

	n	Δ	Δ/a	B
I.	0·00295	0·0055°	1·87	732·5
II.	0·00587	0·0110	1·88	"
III.	0·00877	0·0170	1·94	723·0
IV.	0·01163	0·0216	1·86	"

6. Rohrzucker, Serie 4.

Mutterlösung: 322·68 g pro Liter = 0·943-normal; Pipette[1]) = 4·69 cm³: Rührgeschwindigkeit 27; Aussentemperatur: — 0·62°; Konvergenztemp. — 0·21°; Unterkühlung: 0·35°.

	n	Δ	Δ/a	B
I.	0·00441	0·0081°	1·84	736·5
II.	0·00877	0·0161	1·84	"
III.	0·0131	0·0243	1·86	"
IV.	0·0174	0·0321	1·84	"
V.	0·0216	0·0406	1·88	"
VI.	0·0258	0·0481	1·86	"
VII.	0·0300	0·0553	1·85	"
VIII.	0·0341	0·0623	1·83	"
IX.	0·0382	0·0694	1·82	"
X.	0·0422	0·0771	1·83	"

Die beiden Chlornatrium- und die ersten beiden Rohrzuckerserien stellen die orientierenden Versuche dar, bei denen noch nicht sämtliche oben beschriebenen Einzelheiten der Methode zur Verwendung gelangten, wie insbesondere die Gangregulierung des Rührwerks (vgl. S. 209 u. 212). Letztere fehlte auch noch bei den folgenden Serien: Alkohol 1. und Dextrose 1.

Es folgen nun zunächst die übrigen untersuchten Nichtleiter:

7. Alkohol, Serie 1.

$C_2H_5OH = 46$. Mutterlösungen[2]):

a. spez. Gew. 15°/15° = 0·9710 = 20·5 Gew.-% = 4·327-normal.

b. spez. Gew. 15°/15° = 0·9860 = 8·5 Gew.-% = 1·822-normal.

Depression von Lösung b. = 3·480°, Molekular-Depression 1·91; Rührgeschwindigkeit: 26; Aussentemperatur: — 0·75°; Konvergenztemp. — 0·35°; Unterkühlung: 0·3°.

---

[1]) Der ausfliessende Inhalt der stets benutzten Pipette ist für Wasser und die meisten Lösungen = 4·79 cm³ (vergl. Seite 214) und für solche nicht speziell erwähnt; nur bei zähflüssigen Mutterlösungen wie oben werden die abweichenden Zahlen aufgeführt werden.

[2]) Welche Mutterlösung zum Herstellen der Konzentrationen im Gefriergefäss zupipettiert wurde, ist aus den eingeklammerten Buchstaben neben den Nummern der Lösungen zu ersehen.

	n	Δ	Δ/n
I (b)	0·00871	0·0147°	1·69
II (b)	0·0173	0·0307	1·77
III (a)	0·0377	0·0668	1·77
IV (a)	0·0580	0·1037	1·79
V (a)	0·0779	0·1394	1·79
VI (a)	0·0978	0·1762	1·80
VII (a)	0·1175	0·2117	1·80

8. Alkohol, Serie 2.

Alles wie Serie 1, nur: Aussentemperatur: — 0·73°; Konvergenztemp.: — 0·3°.

I (b)	0·00871	0·0155°	1·78
II (b)	0·0173	0·0317	1·83
III (a)	0·0377	0·0668	1·77
IV (a)	0·0580	0·1032	1·78
V (a)	0·0779	0·1392	1·79
VI (a)	0·0978	0·1752	1·79

9. Harnstoff, Serie 1.

CON_2H_4 = 60; Mutterlösung: 75·71 g pro Liter = 1·26-normal (Depression 2·35°; Molekular-Depression 1·87); Rührgeschwindigkeit: 28; Aussentemperatur; — 0·55°; Konvergenztemperatur: — 0·2°; Unterkühlung: 0·8°.

I.	0·00603	0·0110°	1·83
II.	0·0120	0·0221	1·84
III.	0·0179	0·0339	1·89
IV.	0·0238	0·0453	1·90
V.	0·0296	0·0552	1·87
VI.	0·0353	0·0653	1·85
VII.	0·0409	0·0755	1·85
VIII.	0·0466	0·0860	1·85

10. Harnstoff, Serie 2.

Alles wie Serie 1., nur Aussentemperatur: — 0·57°; Konvergenztemperatur: — 0·2°; Unterkühlung: 0·6°.

I.	0·00603	0·0114°	1·89
II.	0·0120	0·0227	1·89
III.	0·0179	0·0337	1·88
IV.	0·0238	0·0450	1·89
V.	0·0296	0·0550	1·86
VI.	0·0353	0·0648	1·84

11. Dextrose, Serie 1.

$C_6H_{12}O_6$ = 180; Mutterlösung: 215·875 g pro Liter = 1·20-norm, Pipette = 4·72 cm³; Rührgeschwindigkeit: 26; Aussentemperatur: — 0·91°; Konvergenztemp.: — 0·5°; Unterkühlung: 0·5°.

	n	Δ	Δ/n
I.	0·00563	0·0102°	1·81
II.	0·0112	0·0194	1·73
III.	0·0167	0·0296	1·77
IV.	0·0222	0·0404	1·82
V.	0·0276	0·0495	1·79

12. Dextrose, Serie 2.

Mutterlösung: 218·37 g pro Liter = 1·214-normal, spez. Gew. 0°/0° = 1·084, Pipette = 4·72 cm³; Rührgeschwindigkeit 26; Aussentemperatur: — 0·48°; Konvergenztemperatur: — 0·15°; Unterkühlung: 0·35°.

	n	Δ	Δ/n	B
I.	0·00570	0·0099°	1·74	747 mm
II.	0·0114	0·0207	1·82	„
III.	0·0170	0·0319	1·88	„
IV.	0·0225	0·0421	1·87	„
V.	0·0280	0·0516	1·84	„
VI.	0·0334	0·0624	1·87	„
VII.	0·0388	0·0705	1·82	„

Für einige Elektrolyte haben sich folgende Resultate ergeben:

13. Kaliumchlorid, Serie 1.

KCl = 74·4; Mutterlösung: 76·15 g im Liter = 1·023-norm.; Rührgeschwindigkeit: 26; Aussentemperatur: = 0·47°; Konvergenztemperatur: — 0·15°; Unterkühlung: 0·75°.

	n	Δ	Δ/n	B	$100d$	$100d'$
I.	0·00488	0·0180°	3·70	742 mm	100	96
II.	0·00972	0·0353	3·63	„	96	94
III.	0·0145	0·0528	3·63	„	96	93
IV.	0·0193	0·0679	3·53	„	91	92
V.	0·0240	0·0837	3·49	„	89	92
VI	0·0286	0·1002	3·51	„	90	91

14. Kaliumchlorid, Serie 2.

Mutterlösung: 185·23 g pro Liter = 2·49-normal; Rührgeschwindigkeit: 26; Aussentemperatur: — 0·49°; Konvergenztemperatur: — 0·16°; Unterkühlung: 0·5°.

	n	Δ	Δ/n	B	$100d$	$100d'$
I.	0·0118	0·0431°	3·64	744·5 mm	97	94
II.	0·0237	0·0832	3·51	„	90	92
III.	0·0354	0·1238	3·50	„	89	90
IV.	0·0469	0·1625	3·47	„	88	89
V.	0·0583	0·2013	3·45	„	87	88
VI.	0·0697	0·2384	3·43	„	85	88

15. Kaliumsulfat.

K_2SO_4 = 174: Mutterlösung: 80·145 g pro Liter = 0·46-normal; Rührgeschwindigkeit: 26; Aussentemperatur: — 0·41°; Konvergenztemp. — 0·08° Unterkühlung: 0·4°; B_0 = 738·5.

	n	Δ	Δ/n	B	$100\,d$	$100\,d'$
I.	infolge Störung des Apparates nicht abgel.					
II.	0·00438	0·0244°	5·58	736·5 mm	101	87
III.	0·00653	0·0339	5·20	„	91	85
IV.	0·00867	0·0428	4·94	„	84	84
V.	0·0108	0·0525	4·86	„	81	82
VI.	0·0129	0·0619	4·80	„	80	80
VII.	0·01495	0·0714	4·77	„	79	79

16. Weinsäure, Serie 1.

$C_4H_6O_6$ = 150: spez. Gew. 0°/0° = 1·076; Mutterlösung 164·814 g pro Liter = 1·10-n. Pipette = 4·73 cm³; Rührgeschwindigkeit: 26; Aussentemperatur: — 0·50°; Konvergenztemperatur: — 0·17°; Unterkühlung: 0·5°.

	n	Δ	Δ/n	$100\,d$[1]	$\Delta_{n(1+d)}$	B
I.	0·00516	0·0130	2·52	34·9	1·87	741·5
II.	0·0103	0·0234	2·27	26·3	1·80	„
III.	0·0154	0·0340	2·21	22·1	1·81	„
IV.	0·0204	0·0442	2·17	19·5	1·82	„
V.	0·0254	0·0544	2·14	17·7	1·82	„
VI.	0·0303	0·0647	2·135	16·3	1·84	„

17. Weinsäure, Serie 2.

Alles, wie Serie 1; nur: Rührgeschwindigkeit: 27; Aussentemperatur — 0·48°; Konvergenztemperatur: — 0·15°; Unterkühlung: 0·6°.

	n	Δ	Δ/n	$100\,d$	$\Delta_{n(1+d)}$	B
I.	0·00516	0·0126	2·45	34·9	1·82	741·0 mm
II.	0·0103	0·0236	2·29	26·3	1·82	„
III.	0·0154	0·0344	2·24	22·1	1·83	„
IV.	0·0204	0·0454	2·23	19·5	1·87	„
V.	0·0254	0·0554	2·18	17·7	1·85	740·5
VI.	0·0303	0·0652	2·15	16·3	1·85	738
VII.	0·0353	0·0746	2·08	15·3	1·84	736·5

Fehlerquellen.

Die vorstehenden Depressionen sind im Sinne von Nernsts und meiner gemeinsamen Arbeit (loc. cit.) als „scheinbare" aufzufassen, die sich von den wirklichen durch eine Korrektionsgrösse unterscheiden. Es bleibt nunmehr zu ermitteln, wie gross dieselbe für verschiedene Lösungen unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen war.

[1] Nach dem Verdünnungsgesetz aus dem von Ostwald bestimmten Dissociationskoëffizienten berechnet; siehe S. 231.

Dass die Messungen der Einstellungsgeschwindigkeit des Thermometers nach dem jedesmaligen Zupipettieren von Mutterlösung zur Bestimmung von K (s. S. 682 unserer mehrfach citierten Abhandlung), und damit der Korrektionen, wegen der zu spät entdeckten Änderung der Thermometerträgheit unbrauchbar wurden, war bereits oben (S. 217) erwähnt worden.

Es stand nun noch der zweite Weg frei, durch Variierung der Aussen- und somit Konvergenztemperatur in weiteren Grenzen, als bei den obigen Versuchen geschehen, den Einfluss der Ungleichheit zwischen der Gefriertemperatur der Lösung und der Konvergenztemperatur auszuwerten, die ja das Vorhandensein einer Differenz zwischen wahrer und scheinbarer Depression bedingt. Diese Methode zur Ermittlung der Korrektion beruht also darauf, dass man aus den zu zwei (resp. mehreren) verschiedenen Konvergenztemperaturen gehörigen scheinbaren Gefrierpunkten die Abhängigkeit beider Grössen voneinander ermittelt und daraus diejenige scheinbare Gefriertemperatur inter- oder extrapoliert, welche zur Konvergenztemperatur = Gefriertemperatur gehört. Hier ist die Korrektion 0, und diese scheinbare ist zugleich die wahre Gefriertemperatur.

In den obigen Versuchen lag die Konvergenztemperatur stets sehr nahe unter der Gefriertemperatur der Lösung (höchstens 0·5°), deshalb war zu vermuten, dass die Korrektionen dieser geringen Differenz entsprechend klein waren, doch war es erwünscht, durch Versuche festzustellen, ob die Grössenordnung der Korrektionen klein genug war, um sie zu vernachlässigen.

Um einen möglichst grossen Wert für die Korrektion zu erhalten, die ja $= \frac{k}{K}$ (Konvergenztemp. — Gefriertemp.), empfahl es sich, sie an einer Lösung zu bestimmen, deren K möglichst klein ist (da k bei gleichem Apparat für alle Lösungen gleich ist). Als solche hatten sich Nernst und mir früher Rohrzuckerlösungen ergeben. Neuerdings behauptet Herr Wildermann[1]), dass solche individuelle Unterschiede zwischen Lösungen verschiedener Stoffe nicht beständen, und findet es für gut, unsere früheren Befunde der Ungenauigkeit der Methode zuzuschreiben. Die folgenden zur Prüfung dieses angeführten Versuche lehren das Gegenteil:

Das benutzte $^1/_{100}$°ige Beckmannsche Thermometer hatte eine

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 83 (1896).

Geschwindigkeitskonstante[1]) von (in minimo) 15°/Min. (vgl. Seite 687 unserer Abhandlung).

Von 1000 cm³ einer 0·07-normalen Kaliumchlorid-Lösung (Depression = 0·24°), die sich im Gefriergefäss des beschriebenen Apparates nebst ausgeschiedenem Eise auf dem Gefrierpunkt befand, wurden 100 cm³ herauspipettiert, stark unterkühlt und schnell wieder hinzugesetzt, wodurch zuerst die Durchschnittstemperatur der 1000 cm³ sank und dann gemäss der Reaktionsgeschwindigkeit der Eisausscheidung aus dieser Lösung auf den Gefrierpunkt (Skalenteil 4·978 des Thermometers) stieg. Die Geschwindigkeit dieses Ansteigens wurde gemessen (Rührgeschwindigkeit: 26) und ergab folgende Zahlen:

Thermometerablesung:	4·94	4·95	4·96	4·97	4·978
Zeitdifferenz in Sekunden	3	3	6	∞	
K °/Min.	6·1	8·9	8·1, im Mittel: 7·7.		

Ein zweiter gleicher Versuch, bei welchem nur die herausgehobenen 100 cm³ erwärmt, statt unterkühlt, wieder zugesetzt wurden, ergab für die Geschwindigkeit des Sinkens der erhöhten Temperatur und die Reaktionsgeschwindigkeit des Eisschmelzens:

Thermometerablesung:	5·10	5·05	5·02	5·00	4·98
Zeitdifferenz in Sekunden	4	4	5	∞	
K °/Min.	8·1	8·4	8·3, im Mittel: 8·3.		

also sehr nahe dieselbe Grösse für *K*.

Ein den obigen genau entsprechender Versuch wurde nun mit einer 0·0184-normalen Rohrzuckerlösung (Depression = 0·036°, bei Rührgeschwindigkeit 26 und Aussentemperatur — 2·56°) angestellt. Das Ergebnis war:

Thermometereinstellung:	5.10	5·11	5·12	5·13	5·14	5·15	5·16
Zeitdifferenz in Sekunden (Mittel aus 2 Versuchen)	2·5	3	3·5	4·5	6·5	∞	
K °/Min.	4·0	4·0	4.4	4·5	4·7, im Mittel 4·3.		

Die 100 cm³ der zupipettierten Lösung waren unterkühlt. Es ist somit erwiesen, dass unter den vorhandenen Bedingungen sich das Gleichgewicht zwischen Eis und Kaliumchloridlösung (0·07-normal) mit etwa der doppelten Geschwindigkeit herstellt, wie zwischen Eis und Rohrzuckerlösung (0·0184-normal). Inwiefern etwa diese Geschwindigkeit von der Konzentration der Lösungen, wie von der Natur und Menge des ausgeschiedenen Eises abhängig ist, bedarf weiterer Untersuchungen. Thatsache jedoch ist, dass solche Unterschiede bestehen, und Herrn

[1]) Bestimmt aus der Messung der Geschwindigkeit des Ansteigens des Thermometers, bei plötzlichem Ausfrierenlassen von unterkühltem Wasser, dessen Temperatur es vorher angenommen hatte und zeigte.

Wildermanns Behauptung[1]), dass unsere darauf basierende Kritik der Jonesschen Zahlen unberechtigt sei, erscheint bis auf weitere Belege von seiner Seite zum mindesten anspruchsvoll.

Dass die auf dem eben beschriebenen Wege gefundene Zahl K der Kaliumchloridlösung wirklich die angenommene Bedeutung für die Grösse der Korrektion hat, scheint übrigens aus folgendem hervorzugehen:

Die Variation des scheinbaren Gefrierpunkts mit einer gegebenen Änderung der Aussen- und Konvergenztemperatur berechnet sich zu $\frac{k}{K} \times$ Änderung der Konvergenztemperatur oder, um einen bestimmten Fall zu wählen, bei der Änderung um 2·3°, wo K zu 8°/Min. und k zu 0·012°/Min. (s. S. 212) gesetzt wird, zu $\frac{0{\cdot}012}{8} \cdot 2{\cdot}3^\circ = 0{\cdot}0034^\circ$.

Eine experimentelle Bestimmung, bei welcher um obige Kaliumchloridlösung die Aussentemperatur einmal zu — 1·77°, dann zu + 0·53° gemacht wurde, ergab eine Differenz der Thermometereinstellung von 0·0036°.

Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig und dürfte für die gemachten Annahmen sprechen.

Allerdings muss hervorgehoben werden, dass hiernach zu schliessen K in ziemlichem Umfange von der Menge des vorhandenen Eises in der Lösung unabhängig sein müsste, da durch Zubringen von unterkühlter und wärmerer Lösung sicher der Eisvorrat etwas geändert wird. A priori erscheint im Gegenteil die Annahme einer starken Veränderlichkeit von K mit der Eismenge plausibel, da jedenfalls für die Geschwindigkeit des Temperaturausgleichs zwischen Lösung und Eis die Grösse der in Berührung stehenden beiderseitigen Oberflächen als von Bedeutung anzunehmen sein dürfte. Es wäre jedoch möglich, dass die für diesen Ausgleich ebenfalls sehr förderliche Umrührung intensiv genug ist, um selbst beträchtliche Unterschiede in der Eismenge durch ihren Einfluss zu verdecken.

Eine Betrachtung der oben mitgeteilten Versuchsserien, bei denen offenbar der verschiedene Grad der Unterkühlung, also die Menge des ausgeschiedenen Eises, keinen merklichen Einfluss auf die Resultate ausgeübt hat, scheint für letztere Annahme zu sprechen; doch können nur weitere Versuche hierüber sicheren Aufschluss verschaffen, den wir möglicherweise schon durch Herrn Wildermanns in Aussicht gestellte[2]) Arbeit erhalten werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 78 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **19**, 82—84 (1896).

Da also nach den obigen, wie nach unseren früheren Versuchen die Annahme berechtigt schien, dass Änderungen der Aussen- und Konvergenztemperatur auf Lösungen von **Rohrzucker** stärker verschiebend wirken, als auf solche anderer Stoffe, so wurde die folgende

18. Rohrzucker-Serie 5,

bei einer Aussentemperatur von -2.56°, Konvergenztenztemp. -2.23° durchgeführt. Mutterlösung: 342·7 g pro Liter = 1·002-normal; Rührgeschwindigkeit: 26; Unterkühlung: 0·6°; Pipette = 4·69 cm³.

	n	Δ	Δ/n
I.	0·00467	0·0089°	1·91
II.	0·00930	0·0179	1·93
III.	0·0139	0·0274	1·97
IV.	0·0184	0·0359	1·95

Man sieht aus den Werten von Δ/n, dass die Erniedrigungen beträchtlich grösser ausfallen, entsprechend der grösseren Entfernung der Konvergenz- von der Gefriertemperatur gegenüber den früheren 4 Serien. In diesen findet sich die grösste Differenz bei Lösung I, Serie 4, nämlich zu $0.21^\circ - 0.0081^\circ$ = ca. 0.20°, während sie bei Serie 5 ca. 2.2° beträgt, also etwa 2° mehr. Nun bedingt, wie der Vergleich der Δ/n-Werte in Serie 4 und 5 zeigt, diese Differenz von 2° in der Konvergenztemperatur eine Zunahme der Erniedrigung von $3-6\,\%$ gegenüber dem Mittelwert (1·85) von Δ/n in Serie 4, man darf demnach schliessen, dass die Δ- resp. Δ/n-Werte in Serie 4 gegen die wahren Werte, die man bei der Differenz 0 zwischen Konvergenz- und Gefriertemperatur erhalten würde, bei einer Differenz von höchstens 0.2° nur um höchstens den $\frac{0.2^\circ}{2^\circ}$-fachen Betrag von $3-6\,\%$, also höchstens um etwa $0.5\,\%$ zu gross sind, ein Fehler, der neben den Beobachtungsfehlern verschwindet.

Da nun bei den obigen sämtlichen Serien die Konvergenztemperaturen höchstens sich um 0.5° von den Gefriertemperaturen unterscheiden, so kann der davon herrührende Fehler höchstens $1\,\%$ betragen und wird noch kleiner sein, wenn man bedenkt, dass bei anderen Stoffen wahrscheinlich der Einfluss der Differenz von Gefrier- und Konvergenztemperatur geringer als bei Rohrzucker ist.

Die oben gegebenen Zahlen können somit ohne weitere Korrektion als innerhalb der Versuchsfehler richtig angesehen werden.

Die **Versuchsfehler** erstrecken sich einerseits auf die Genauigkeit der Temperaturbestimmungen, andererseits auf diejenigen der Konzentration der Lösungen. Die ersteren werden durch die Konstanz der Thermometereinstellung nicht besonders erheblich ausfallen und dürften

mit ± 0.0003, dem möglichen Ablesungsfehler des Thermometers, annähernd richtig geschätzt sein, was also einen merklichen prozentischen Fehler nur bei sehr kleinen Depressionen, also den verdünntesten Lösungen, verursachen kann.

Die Fehler in der Konzentrationsbestimmung rühren fast ausschliesslich von Ungenauigkeiten der Pipettierungen her, da die Gehaltsbestimmungen der Mutterlösungen durch Abwägen keine in Betracht kommende Ungenauigkeit mit sich bringt. Nur etwaige Verunreinigungen der abzuwägenden Substanz würden natürlich als prozentisch-konstante Fehler auftreten. Die Ungenauigkeit der Pipettierungen wird sich den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gemäss mit ihrer Zahl verringern und in der Regel nur bei der ersten Pipettierung (Lösung I) merkliche Beträge annehmen können, was sich auch mehrfach aus den Δ/n-Werten der Lösungen I ersehen lässt. Infolge der grossen Öffnung der Pipettenspitze und den Abweichungen in der Dauer des Auslaufens können diese Fehler $\pm 2\%$ betragen.

Bei einer Anzahl der obigen Serien kommt ausserdem der Einfluss möglicherweise eingetretener Luftdruckänderungen, die unkontrolliert blieben, in Betracht.

Vergleicht man nun die Beträge der für gleiche Lösungen unabhängig beobachteten Depressionen in Bezug auf ihre gegenseitigen Differenzen, so sieht man diese im Verhältnis zum Ablesefehler des Thermometers sehr grosse Beträge erreichen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, worin $d\Delta$ diese Differenzen (in $^1/_{10000}{}^0$ gezählt) in absolutem Betrage für die untersuchten Körper enthält, soweit deren Serien ineinander greifen. Wo keine gleichen Konzentrationen sind, wurde die eine der zu vergleichenden Depressionen interpoliert.

		$d\Delta$
Rohrzucker,	Serie 1 und 4	2, 2, 1, 2,
„	Serie 2 und 3	3, 2, 14, 0
Alkohol		8, 10, 0, 5, 2, 10
Harnstoff		4, 6, 2, 3, 2, 5
Dextrose		4, 9, 18, 12, 14
Weinsäure		4, 2, 4, 12, 10, 5

Die Abweichungen erreichen also im ungünstigsten Fall (bei Dextrose) 0.0018^0, durchschnittlich ergiebt sich 0.0006^0. Es muss bei Beurteilung dieser Differenzen beachtet werden, dass sie aus völlig voneinander unabhängigen Versuchen herrühren, so dass sämtliche Fehler von der Dosierung der Mutterlösungen an bis zur Ablesung des Thermometers darin enthalten sind.

Höchstwahrscheinlich werden sich die Fehler durch eine gegenüber dem Einpipettieren genauere Herstellungsweise der Lösungen, durch stetes genaues Verfolgen des Barometerstandes und der dadurch bedingten Korrektionen, wie auch vielleicht durch Aufbewahrung des Thermometers bei 0° während der ganzen Versuchsperiode weiter reduzieren lassen.

Es ist von Wichtigkeit hervorzuheben, dass die obigen Fehler anscheinend nichts prinzipielles enthalten, sondern rein zufälliger Natur sind, so dass ihr Betrag durch das Mittelnehmen aus mehreren Versuchen nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen verringert wird.

Diskussion der Resultate.

Nichtelektrolyte:

Innerhalb der besprochenen Versuchsfehler bestätigen die mitgeteilten Zahlen für die Nichtelektrolyte das Blagdensche Gesetz der Proportionalität von Depression und Konzentration unzweifelhaft. Das gleiche gilt von dem van't Hoffschen Gesetz, wonach die Molekularerniedrigung $\Delta / n = \frac{RT^2}{100\,W}$ ist.

Nach dem zur Zeit wahrscheinlichsten Wert ist die „Gaskonstante“ $R = 1{\cdot}98$ cal., die absolute Temperatur des Eisschmelzens $T = 273$ und seine latente Wärme pro Gramm $= 80$ cal., so dass obiger Wert zu 1·85 wird; allerdings ist der Wert von W noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit in den Kalorien bekannt, in welchen R von oben ausgedrückt ist, nämlich in solchen von ca. 18°. Der bisher für die Molekularerniedrigung angenommene theoretische Wert 1·89 kann jedoch schon jetzt mit ziemlicher Sicherheit als zu hoch bezeichnet werden. Dafür spricht nicht nur der von Raoult experimentell gefundene Mittelwert, welcher 1·85 beträgt, sondern auch die nach der Lewisschen Methode von Herrn Wildermann erhaltenen Zahlen[1]. Auch die Loomisschen[2] Resultate sprechen für einen niedrigeren Wert als 1·89.

Die vorliegenden Versuche geben folgende Mittelwerte für Δ / n:

Stoff	Mittelwerte
Rohrzucker	1 : 1·89 2 : 1·82 3 : 1·89 4 : 1·845
Harnstoff	1 : 1·86 2 : 1·875
Alkohol	1 : 1·78 2 : 1·79
Dextrose	1 : 1·78 2 : 1·84

[1] Diese Zeitschr. **15**, 339 ff. (1894).

[2] Wied. Ann. **51**, 500.

Die Zahlen für Alkohol fallen merklich aus der Reihe der übrigen heraus: es scheint, als sei der Gehalt der Mutterlösungen mit einem konstanten prozentischen Fehler behaftet, der die Konzentration zu gross gemacht hätte. Da dieser Gehalt mit Hilfe der Tabellen aus den spezifischen Gewichten abgeleitet wurde, so erscheint ein solcher Fehler nicht ausgeschlossen, zumal auch Loomis (l. cit. S. 517), der den Gehalt seiner Alkohollösungen ebenso bestimmte, fast um gleichviel zu kleine Werte der Molekulardepression erhielt.

Halbelektrolyte:

Die Zahlen für Weinsäure wurden derart benutzt, dass für die verschiedenen Konzentrationen der Dissociationsgrad d mit Hilfe des von Ostwald[1]) bestimmten Dissociationskoëffizienten 0·00097 berechnet wurde. $n(1+d)$ ist dann die Anzahl der in den Lösungen anstatt n vorhandenen Molekeln, und die Depression Δ muss, durch $n(1+d)$ dividiert, die van't Hoffsche Konstante, die als Mittelwert obiger Serien mit Ausschluss des Alkohols **1·85** beträgt, ergeben. Der thatsächliche Mittelwert 1·83 dieses Quotienten stimmt befriedigend damit überein.

Elektrolyte:

Bei den Salzen, deren aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleitete Dissociation dem Massenwirkungsgesetz nicht zu gehorchen scheint, dürfte es rationeller scheinen, nicht unter Annahme der Richtigkeit des elektrisch ermittelten Dissociationsgrades mit ihm aus der Depression die van't Hoffsche Konstante der Molekulardepression zu berechnen, sondern umgekehrt, mit Hilfe des Wertes 1·85 dieser den Dissociationsgrad aus den Depressionen abzuleiten und mit dem elektrischen zu vergleichen.

Zu dem Zweck enthalten die Tabellen der untersuchten Salze unter d den aus den beobachteten Depressionen gefundenen Dissociationsgrad und unter d' denjenigen, welcher sich aus Kohlrauschs[2]) Leitfähigkeitsbestimmungen direkt oder durch lineare Interpolation ergiebt. Als Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung sind die von Kohlrausch gegebenen Werte ausgenommen.

Wie der Vergleich von d und d' ergiebt, kann unter Berücksichtigung der Versuchsfehler die Übereinstimmung des aus den vorliegenden Gefrierpunktserniedrigungen einerseits und der Leitfähigkeit andererseits abgeleiteten Dissociationsgrades als befriedigend bezeichnet werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 371 (1889).

[2]) Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

Es fällt jedoch auf, dass ausnahmslos bei den untersuchten Elektrolyten die sehr grossen Verdünnungen (<0.01-norm.) in der Richtung abweichen, dass die Depressionen grösser sind, als nach der Leitfähigkeit zu erwarten, also $d > d'$. Die Regelmässigkeit dieser Erscheinungen sowohl, wie der Umstand, dass die mit Nichtleitern erhaltenen Resultate parallele Abweichungen nicht zeigen, legt den Gedanken nahe, nach einer ausserhalb der Versuchsfehler liegenden Ursache zu suchen; doch erscheint weder der Umfang noch die Sicherheit des vorliegenden Zahlenmaterials ausreichend, um Spekulationen in dieser Richtung als sichere Basis zu dienen, weshalb vorläufig dieser Hinweis genügen möge.

Schlussbemerkungen.

Wenn man die im obigen zur Verwendung gekommene Versuchsmethode mit den bisher demselben Zwecke dienenden vergleicht, so dürfte allen diesen anderen gegenüber als Vorzug gelten, dass hier der Willkür des Beobachters ein Minimum von Freiheit gegeben ist. Namentlich gilt dies von der Rührung, die hier durch einen konstantlaufenden Motor besorgt wird: es wurde oben gezeigt (S. 212), wie wichtig dies ist. Von fast noch grösserer Wichtigkeit erscheint jedoch die Art, wie die Thermometereinstellungen benutzt werden, aus denen ja unmittelbar die Gefrierpunktserniedrigungen hervorgehen. Bei der obigen Methode lässt die (S. 214 besprochene) Konstanz der Einstellung keinen Zweifel darüber — wenn man nur bis zur Unveränderlichkeit derselben wartet — welcher Punkt des Thermometers als Gefrierpunkt anzunehmen ist, während die Einstellungsbeständigkeit bei den anderen Methoden naturgemäss viel geringer und die Ablesung des Gefrierpunkts ebensoviel unsicherer oder willkürlicher ist.

Ein Nachteil der Methode vor den übrigen ist der Umstand, dass sie nicht ohne weiteres für Aussentemperaturen benutzt werden kann, die weit unter der Gefriertemperatur des Wassers resp. der Lösung liegen, weil, wie erwähnt, dann die Stangen des inneren Rührers in den Deckelführungen einfrieren; dem steht jedoch der Vorteil gegenüber, dass wegen des fast völligen Eingeschlossenseins des Gefriergefässes und Luftmantels durch die Kältemischung die Versuche wesentlich unabhängig von der Zimmertemperatur sind.

Einer eingehenderen Kritik der Lewisschen Methode, resp. der mit ihr von Wildermann erhaltenen Zahlen bin ich durch die neuesten Erörterungen von Loomis[1]) enthoben, dem ich in dieser Hinsicht

[1]) Wied. Ann. **57**, 521 ff. (1896).

völlig beipflichte. Was Loomis eigene neue Versuche[1]) dagegen betrifft, so ist zu verwundern, dass er seine Methode nicht auf die von Nernst und mir (loc. cit.) aufgedeckten wahrscheinlichen Fehlerquellen untersucht hat, so dass seine Resultate bis auf weiteres zum mindesten als zweifelhaft angesehen werden müssen.

Wenn ich auch glaube, in obigem eine im wesentlichen einwandsfreie Methode zur Bestimmung sehr kleiner Gefrierpunktserniedrigungen beschrieben zu haben, worauf auch die erhaltenen Resultate schliessen lassen, so bin ich doch andererseits nicht der Ansicht, dass damit das Problem weit genug gelöst ist, um es völlig zu beherrschen.

Dazu scheint mir vor allem ein genaueres Studium der Abhängigkeit des Gefrierpunkts sowohl von der Menge, wie von der Art (oder Oberfläche) des ausgefrorenen Eises zu gehören, sowie die Kenntnis der Lösungs- und Ausscheidungsgeschwindigkeit des Eises gegenüber der Lösung, mit welcher es im Gleichgewicht stehen soll. Dass hierin verschiedene Lösungen sich verschieden verhalten können und diese möglichen Verschiedenheiten Berücksichtigung verlangen, ist, wie früher mit Nernst, so auch im obigen gefunden worden. Welchen Gesetzen aber etwa diese Verschiedenheiten unterliegen, ist noch unbekannt. Untersuchungen hierüber bieten aber mancherlei beträchtliche Schwierigkeiten dar, die in Kürze vielleicht nicht zu überwinden sein werden; ich glaubte deshalb, die obigen Resultate schon jetzt mitteilen zu dürfen.

---

[1]) Wied. Ann. **57**, 495ff.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut, Ostern 1896.

Zur Alkoholhydratfrage.

Von

H. P. Barendrecht[1].

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Vorliegende Angaben.

Fasst man die bisher vorliegenden Daten in Bezug auf Alkoholwassermischungen zusammen, so scheint noch immer die Frage unerledigt nach dem Vorhandensein etwaiger darin vorhandener flüssiger Hydrate, wie folgende kurze Durchmusterung andeuten mag.

Die innere Reibung zeigt zwar nach Graham[2]) bei 20° ein Maximum für 46 % Alkohol, entsprechend einem Hydrat $C_2H_6O.3H_2O$; doch schon Noack[3]) wies nach, dass dies Maximum sich mit der Temperatur verschiebt, um bei 0° und 60° mit 36- resp. 60-prozentigem Alkohol zusammenzufallen. Danach sind auch wohl die Ergebnisse Mendelejeffs[4]) über Maximalkontraktion in Bezug auf die in Rede stehende Frage mit Vorsicht zu verwenden; zwar entspricht auch hier die Zusammensetzung $C_2H_6O.3H_2O$ einem Maximum bei 0° bis 30°, aber dessen Lage ist zu wenig scharf bestimmt, um angesichts des oben erwähnten Resultates von Noack auf ein von der Temperatur unabhängiges Zusammentreffen zu schliessen, und immerhin bleibt noch die Frage offen, ob nicht auch der Druck derartige Maxima verschiebt, wie es bei der Maximaldichte des Wassers der Fall ist[5]).

Um schliesslich aus den Differentialquotienten der Dichten, d. h. dem Verhältnis der Änderung von Dichte und Prozentgehalt, etwas in Bezug auf Hydratexistenz abzuleiten, wie es Mendelejeff[6]) thut, entbehrt man bisher jeder sichern Grundlage. Es mag hinzugefügt werden, dass, wo der genannte Autor eine schroffe Änderung dieser Quotienten bei 17·56 %, 46 % und 88·46 % findet, Pickering[7]) auf gänzliche

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Amsterdam 1896.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. **123**, 90.

[3]) Wied. Ann. **27**, 289; **28**, 666. [4]) Pogg. Ann. **138**, 246.

[5]) van der Waals, Arch. Neerl. (1877), 457.

[6]) Chem. Soc. Journ. Trans. (1887), 778.

[7]) Diese Zeitschr. **6**, 10.

Abwesenheit derartiger Unstetigkeiten schliesst. Für Annahme der entsprechenden Hydrate $C_2H_6O.12H_2O$, $C_2H_6O.3H_2O$ und $3C_2H_6O.H_2O$ liegt also in dieser Richtung kein Grund vor.

Was um so mehr die Annahme eines Hydrats $C_2H_6O.3H_2O$ aus obigen Gründen bedenklich macht, ist der Umstand, dass bei andern physikalischen Eigenschaften andere Lagen der betreffenden Maxima auftreten. So fanden Dupré und Page[1]) die grösste Abweichung vom Mittelwert in thermischer Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit bei 40 % Alkohol, und für spezifische Wärme, Siedepunkt, Kapillarität traf diese Maximalabweichung gar mit 30 % zusammen, wo auch die grösste Wärmeentwicklung (pro bestimmte Mischungsmenge) gefunden wird. Auch zeigt sich nach Pfeiffer[2]) bei ebendemselben Prozentgehalt ein Minimum der elektrischen Leitfähigkeit, während überdies noch ein zweites Maximum bei 83·4 % zu liegen scheint.

Etwas festere Grundlage scheint die elektromagnetische Drehung zu gewähren. Schon de la Rive[3]) fand, dass dieselbe in Alkoholwassermischungen dem berechneten Werte gleich kommt. Speziell wichtig wird dies jedoch erst durch die von Perkin[4]) beigefügte Thatsache, dass in wirklichen Hydraten dies eben nicht zutrifft; so giebt Chloralhydrat 7·037, statt der Summe $6·59 + 1 = 7·59$, während die Mischung $C_2H_6O.H_2O$ 3·787, entsprechend der Summe $2·78 + 1 = 3·78$, ergiebt.

Die zuletzt noch ins Gewicht fallende physikalische Grösse ist die Dielektrizitätskonstante, welche nach Thwing[5]) mehrere singuläre Punkte zeigt bei Mischungen, deren Zusammensetzung bestimmten Hydraten entspricht, und zwar werden als solche $C_2H_6O.H_2O$, $C_2H_6O.3H_2O$ und $C_2H_6O.6H_2O$ verzeichnet. Wie die physikalischen Konstanten im Stich lassen bei Beantwortung der Frage, ob und welche Hydrate existieren, so thun es auch die Beobachtungen, bei denen, aber als verwickelnder Faktor, eine dritte Substanz hinzugezogen wird.

Am einfachsten sind die Ergebnisse von Jones[6]), wobei die Schmelzpunktserniedrigung von Essigsäure als Merkmal benutzt wird; evident hydratbildende Körper wie Schwefelsäure geben, in Essigsäure neben Wasser vorhanden, nicht die Summe der partiellen Erniedrigungen, was bei Alkohol und Wasser wohl der Fall ist. In Essigsäurelösung besteht also jedenfalls ein Alkoholhydrat nicht, und etwas weiter könnte man in dieser Richtung gehen durch Ersatz der Essigsäure und Wahl

---

[1]) Phil. Trans. (1869), 591. [2]) Wied. Ann. **25**, 232.

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. (4) **22**, 5.

[4]) Journ. Chem. Soc. (1886), 780; (1887), 808.

[5]) Diese Zeitschr. **14**, 286. [6]) L. c. **13**, 433.

von Lösungsmitteln, wie Ester oder Kresol, die das Wasser wahrscheinlich weniger kräftig anziehen als Essigsäure und so eventuelle Alkoholhydrate unzersetzt lassen.

Über das Resultat der Löslichkeitsbestimmungen in Alkoholwassergemischen schliesslich sind die Meinungen geteilt. Bodländer[1]) findet Annahme von Alkoholhydraten zur Erklärung der betreffenden Erscheinungen unnötig; Antusch[2]) dagegen sieht sich eben aus denselben Gründen zur Annahme von Hydraten genötigt; bei sechs von den neun untersuchten Körpern findet er eben eine Maximallöslichkeit in bestimmten Alkoholwassermischungen. Die Zusammensetzung dieser letzteren wechselt jedoch zwischen 80 und 93 % Alkohol und, wo die Beobachtungen bei 25° angestellt wurden, bleibt fraglich, inwieweit sich durch Änderung der Temperatur die beregten Lagen verschieben werden. Auch diese Andeutungen geben also keine Sicherheit.

Höchst interessant sind schliesslich die Beobachtungen von Lobry de Bruyn[3]), aber wenig geeignet zur Beantwortung der in Rede stehenden Frage. Hier handelt es sich nicht um Löslichkeit einfacher Körper in Alkohol und Alkoholwassermischungen, sondern um diejenigen von krystallwasserhaltigen Salzen, und dann kommt eine auffallende Eigentümlichkeit hinzu: in absolutem Alkohol sind derartige Körper eben unerwartet stark löslich; die betreffenden Lösungen sind jedoch nicht stabil und führen, speziell bei einem kleinen Wasserzusatz, zu Salzausscheidung. Der Gedanke liegt also nahe, dass hier Salzhydrate vorübergehend als solche in Lösung sind, aber mit der Alkoholhydratfrage kommt man eben durch diese neue Verwickelung nicht weiter.

II. Neue Beobachtungen.

1. Theoretische Grundlagen. Weil bis dahin die Untersuchung der flüssigen Alkoholwassermischungen in Bezug auf das eventuelle Auftreten von Hydraten darin eine bestimmte Entscheidung nicht zu bringen vermag, wurde die Aufgabe in anderer Weise zu erledigen versucht.

Es schien ja nach den vorliegenden Daten sehr zweifelhaft, ob Alkoholhydrate überhaupt in festem Zustande existieren. Würde die eingehendere Untersuchung dies bestätigen, so wäre die Schlussfolgerung

[1]) L. c. **7**, 308.

[2]) Inaugural-Dissertation. Groningen 1894.

[3]) Rec. des Trav. Chim. **11**, 112.

sehr naheliegend, dass auch im flüssigen Zustande a fortiori diese Hydrate nicht vorhanden sind; wurde doch in einigen Fällen nachgewiesen, dass auch, wo derartige Hydrate oder entsprechende Verbindungen im festen Zustande existieren, dieselben beim Übergang in den flüssigen Zustand, resp. beim Schmelzen, zerfallen. Dies zeigt sich einerseits beim Chlorcalciumhydrat $CaCl_2.6H_2O$; sogar beim Schmelzpunkt ist das Schmelzprodukt, also die flüssige Mischung bei der niedrigsten Temperatur und bei günstigsten Mengenverhältnissen, kein Hydrat

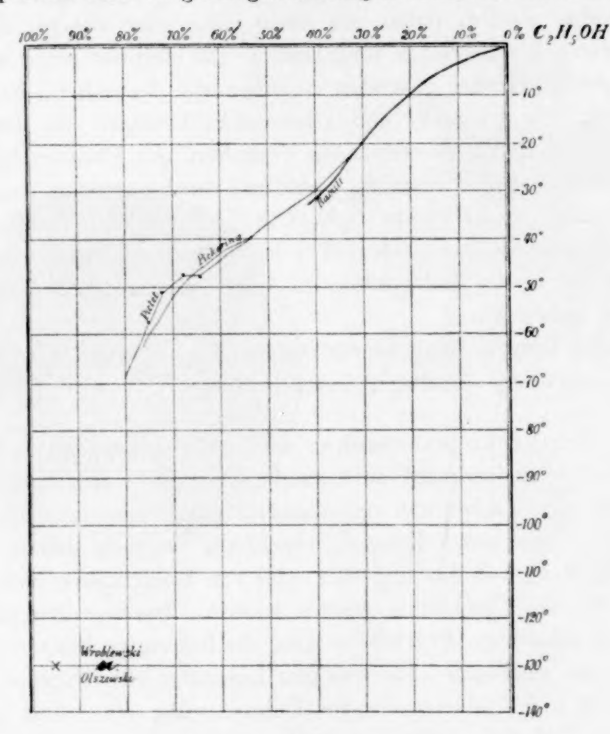


Fig. 1.

mehr, wie eben aus der abnormal kleinen Schmelzpunktserniedrigung, welche Zusatz von Chlorcalcium oder Wasser veranlasst[1]), hervorgeht. Gleiches ist mit Chlorphosphonium der Fall; nach Guye[2]) weisen die kritischen Erscheinungen, die wenig oberhalb des Schmelzpunktes eintreten, darauf hin, dass es sich nicht mehr um PH_4Cl als solches, sondern um eine flüssige Mischung von PH_3 und HCl handelt.

[1]) Stortenbeker, Diese Zeitschr. **10**, 194.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (6) **21**, 211.

Von diesem Standpunkte aus wurde es nun wesentlich, zu entscheiden, ob Alkoholhydrate in festem Zustande existieren. Zwei Wege stehen dazu offen, die als ein direkter und indirekter zu betrachten sind.

Beim direkten Weg werden einfach Alkoholwassermischungen abgekühlt und der ausfallende feste Körper untersucht, um zu entscheiden, ob darin ein Hydrat vorliegt.

Beim indirekten Weg wird als Kriterium der eigentümliche Einfluss benutzt, welchen die Ausscheidung eines festen Hydrats auf die Gefrierpunktskurve ausübt, indem sie darin mehr oder weniger deutlich ausgesprochene Wendepunkte veranlasst[1]). Die darüber schon vorliegenden bis zu 80 % Alkohol gehenden Angaben von Raoult[2]), Pickering[3]), Pictet[4]), Wroblewski und Olszewski[5]) zeigen ein derartiges auf Bildung von Hydraten weisendes Verhalten mit Bestimmtheit, wie die nebenstehende Fig. 1 anweist, nicht und machten schon von vornherein die Existenz der Hydrate $C_2H_6O.12H_2O$ und $C_2H_6O.3H_2O$ unwahrscheinlich, welche Mendelejeff[6]) bei resp. -17^0 und bei der Temperatur der festen Kohlensäure in Ester in krystallinischem Zustande erhalten haben will.

Meine Untersuchung bezweckte also den direkten Beweis der etwaigen Ausscheidung derartiger fester Hydrate.

2. Erstarrungsversuche mit Alkoholwassermischungen. Zum Nachweise eventuell auftretender Hydrate wurden Alkoholwassermischungen von möglichst verschiedener Zusammensetzung bis zur Ausscheidung eines festen Körpers abgekühlt, je nach Bedarf vermittelst einer Mischung von Eis und Salz oder von Kohlensäure und Ester, wodurch bis -80^0 gearbeitet werden konnte. Die mit den verdünnteren Lösungen erhaltenen Krystalle zeigten die bekannten Blätter- und Federformen des auch aus anderweitigen Lösungen entstehenden Eises und luden also nicht zu eingehender Untersuchung ein. Erst als der Gefrierpunkt bis auf -40^0 herabsank, zeigten sich an einzelnen Stellen in der Flüssigkeit anders gebildete Formen, regelmässige, grosse Sechsecke von milchweisser Farbe, die bis mehr als 1 m Diameter anwuchsen. Auf das Isolieren und die Analyse dieser Krystalle wurde nun alle Anstrengung gerichtet, speziell mit Rücksicht auf die Angaben

---

[1]) Roozeboom, Diese Zeitschr. *4*, 31; Pickering, Journ. Chem. Soc. Trans. (1890), 339.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (1880), 217.

[3]) Journ. Chem. Soc. (1893), 998. [4]) Compt. rend. **119**, 678.

[5]) Wied. Ann. **20**, 252. [6]) Journ. Chem. Soc. (1887), 778.

über vermutliche Existenz eines Hydrats $C_2H_6O.3H_2O$. Dies Isolieren war jedoch kein leichtes, da die Mutterlauge bei den niederen Temperaturen der Krystallausscheidung dickflüssig war und die Krystalle sich nicht, wie es anfangs schien, kompakt, sondern, bei photographischer Aufnahme (Fig. 2), als strahlig zusammengesetzt zeigten. Zum Absaugen der Lauge soweit irgend möglich wurde deshalb ein geeigneter Apparat (Fig. 3) konstruiert. Im inneren Rohr desselben A befand sich die auszufrierende Mischung, umgeben von einem zweiten Cylinder B mit

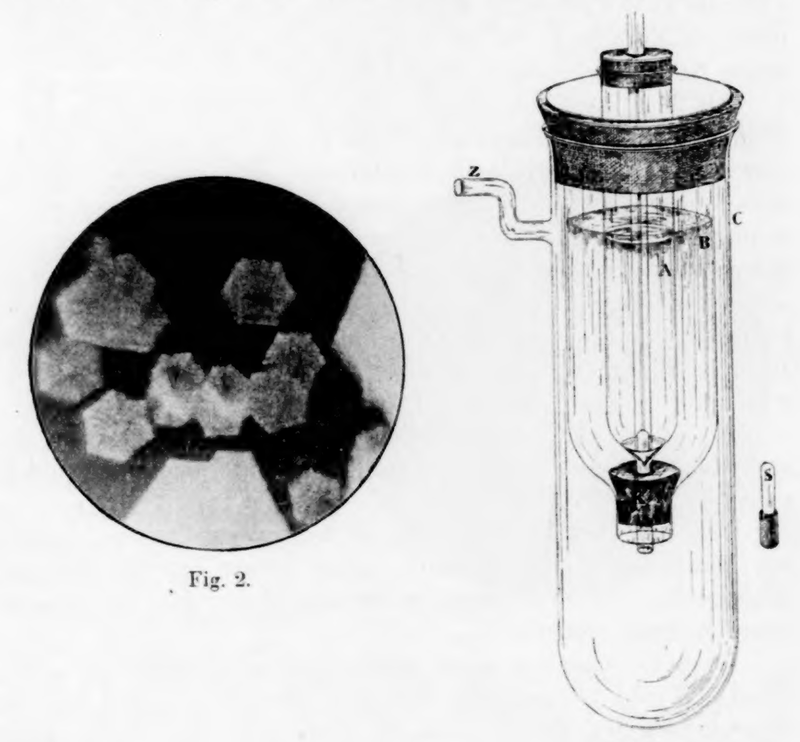


Fig. 2.

Fig. 3.

starkem Alkohol. Zur Abkühlung wurden beide aus dem dritten Mantel C ausgehoben und in Kohlensäure gestellt, bis in A die Krystallisation genügend ausgebildet war. Durch Einführung in C wurde dann das Thermometer in A ausgehoben, wodurch der Lauge Gelegenheit gegeben war, um durch das unten in A befindliche Filter abzufliessen resp. abgesaugt zu werden. Nebenbei sei bemerkt, dass, um etwaiger Verstopfung vorzubeugen, im engeren Rohrende unterhalb A zeitweise, bis zum Absaugen, der kleine Glasstab S eingebracht war. Wiewohl in

dieser Weise nur eine unvollständige Trennung von Krystall und Mutterlauge erreichbar war, liess sich doch beweisen, dass die in Rede stehenden Krystalle nicht das Trihydrat sind, woran ausschliesslich zu denken wäre. Aus einem 55 prozentigen Alkohol schied sich eben eine Krystallmasse aus, deren Analyse (samt zurückgehaltener Mutterlauge) durch Ermittelung des spezifischen Gewichts einen Alkoholgehalt von 37 % anzeigte; berücksichtigt man, dass $C_2H_6O.3H_2O$ einem Prozentgehalt von 46 entspricht, so ist dies Hydrat ausgeschlossen, und die scheinbar anders geformten Krystalle entsprechen nur einer etwas eigentümlichen Eisbildung, wie sie auch, ganz der Fig. 2 entsprechend, bisweilen bei Schneekrystallen angetroffen wird.

Als dann die Untersuchung weiter durchgeführt und bis zur Anwendung von 75 % Alkohol geschritten wurde, trat wiederum eine neue, aber jetzt grundverschiedene Krystallform auf. Dieselbe zeigte sich schon einstweilen, als der Alkoholgehalt auf 50 % angestiegen war. Es handelte sich jetzt um grosse Kuben, die sich jedoch bei eingehender Betrachtung als Krystallskelette erwiesen. Dass hier wesentlich verschiedene Formen vorlagen, zeigte auch die Untersuchung im polarisierten Lichte, während das gewöhnliche Eis, als hexagonal, dabei Doppelbrechung zeigt, waren diese neuen Krystalle isotrop, und so schien alles auf ein gesuchtes Hydrat hinzuweisen.

Die einschlägige Litteratur zeigte jedoch hier und da Andeutungen einer möglicherweise regulären Form, einer Dimorphie also, beim Eise selbst:

Tschermak meldet diesbezüglich folgendes in seinem „Lehrbuch der Mineralogie", 1888, S. 376: „Fast immer herrscht der sechsgliedrige Bau, selten kommen vierstrahlige Sterne vor, die noch nicht sicher gedeutet sind."

Retgers bemerkt in seiner diesbezüglichen Abhandlung [1]): „Die von Nordenskjöld [2]) angegebene Dimorphie des Eises (es soll auch quadratisch auftreten) beruht wohl auf Täuschung. Prendel [3]) dagegen vermutet eine reguläre Modifikation."

In Hellmanns „Schneekrystalle" (Berlin 1893) heisst es schliesslich S. 58 in Bezug auf eine Abhandlung von Geinitz [4]): „Durch Aufnahme einiger tetragonaler Formen aus dem Werke von Wallerius und aus der Schrift von Schumacher, „Die Krystallisation des Eises"

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 1. [2]) Pogg. Ann. **114**, 612.

[3]) N. Jahrbuch für Mineralogie (1893), 24.

[4]) Schneekrystalle, beobachtet in Dresden 1845 und 1846 von Franke. Festschrift zur Feier des fünfundzwanzigjährigen Bestehens der Isis. Dresden 1860.

Leipzig 1844, zieht Geinitz den etwas gewagten Schluss, dass der Schnee in die Reihe der dimorphen Körper, d. h. derjenigen zu stellen ist, die unter gewissen Bedingungen in zwei verschiedenen Krystallsystemen krystallisieren können. Es verdient demgegenüber ausdrücklich hervorgehoben zu werden, dass keine einzige der neuerer Beobachtungen über Schneekrystalle für diese Annahme spricht. Dagegen hat Nordenskjöld im Jahre 1860 am Reif, welcher sich an den Fensterscheiben eines Hausflurs gebildet hatte, kleine rechtwinklige, von Hexaïdflächen begrenzte Prismen beobachtet, die entweder zum rhombischen oder zum quadratischen Systeme gehören.

Bei dieser Sachlage handelte es sich also darum, festzustellen, ob die neugebildeten regulären Krystalle in der 50 bis 75 % Alkoholmischung reguläres Eis sind. Entfernen der Mutterlauge und Analyse war beim zähflüssigen Charakter der ersteren und beim gleichzeitigen Vorhandensein von hexagonalen neben den regulären Formen aussichtslos. Es wurde also daran gegangen, zu bestimmen, ob gleiche Krystallausbildungen sich auch in anderen wasserhaltigen Mischungen zeigten, und so wurde thatsächlich aus Mischungen mit Propylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol und Aldehyd die vollkommen entsprechende reguläre Form erhalten, am besten ausgebildet im feuchten Aldehyd, wie sie Fig. 4 wiedergiebt; die Figur zeigt überdies grosse Ähnlichkeit mit den in Franke-Geinitz' Abhandlung vorkommende Abbildungen der „Abweichende Formen nach Schumacher".

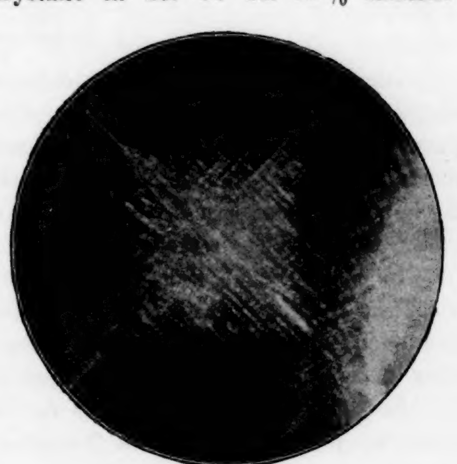


Fig. 4.

Das Resultat der Untersuchung kommt also wesentlich darauf hinaus, dass aus Alkoholwassermischung bis zu 75 % ($C_2H_6O.99H^2O$) nur Eis und kein Hydrat sich ausscheidet, dass also sämtliche vermutete Hydrate, welche immer auf je ein Alkoholmolekül mehrere Moleküle Wasser enthalten sollen, nicht im festen Zustande erhältlich sind und somit nach den Bemerkungen auf S. 237 wohl kaum als solche Lösung bestehen dürften.

Ueber die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnis ihrer Atomgewichte. II.

Von

Edward W. Morley.

II. Teil: **Über die Dichte von Wasserstoff**[1].

(Mit 6 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Die Dichte von Wasserstoff ist in fünf Bestimmungsreihen von sehr ungleichem Wert bestimmt worden. In der ersten Reihe wurden Temperatur und Druck mit Quecksilberthermometern und dem Manobarometer gemessen. Bei der Reduktion wurden dieselben Faktoren in Rechnung gezogen, wie bei der Reduktion der ersten Reihe über Sauerstoff. Diese Reihe bestand aus fünfzehn einzelnen Bestimmungen.

In einer zweiten Reihe wurden die Ballons mit schmelzendem Eis umgeben und der Druck vermittelst eines Syphonbarometers gemessen. Die Reduktion war die gleiche wie bei der dritten Bestimmungsreihe über Sauerstoff. Diese Reihe bestand aus neunzehn Versuchen.

In einer dritten Reihe wurde der Wasserstoff nicht in den Ballons gewogen, wo sein Volum, die Temperatur und der Druck beobachtet wurden, sondern ehe er in dieselben eingeführt wurde. Ballons, die zusammen eine Kapazität von 42 Liter hatten, wurden miteinander, der selbstthätigen Luftpumpe, einem Syphonbarometer und einer Röhre verbunden, die den Wasserstoff zuführte. Eine Röhre, die 600 g Palladiumfolie enthielt, wurde mit Wasserstoff beschickt und gewogen. Der Wasserstoff wurde dann aus dieser Röhre in die Ballons überführt, die zuvor entleert und von der Luftpumpe abgeschlossen waren. Hier wurde sein Volum und sein Druck bei der Temperatur von schmelzendem Eis bestimmt. Die Röhre mit Palladium wurde wieder gewogen und so das Gewicht des Wasserstoffes bestimmt. Diese Reihe bestand aus acht Versuchen, dazu kamen noch fünf vorläufige Versuche, die gemacht waren, ehe Apparat und Handhabung befriedigte. Die Re-

[1]) Aus den „Smithsonian Contributions To Knowledge" 1895, übersetzt von M. Le Blanc.

duktion dieser Beobachtungen zieht die Erhebung des Barometergefässes über den Mittelpunkt des Ballons und die Schwerkraft in meinem Laboratorium in Rechnung.

Die vierte Reihe war einfach eine Fortsetzung der dritten nach den Sommerferien. Da verschiedene Zwischenfälle eintraten, wurde diese Reihe aufgegeben und ein neuer Apparat konstruiert. Die fünfte Reihe war eine Wiederholung der dritten und vierten mit einem verschiedenen Apparat; diese beiden Reihen bestanden aus sechs, bezw. elf Versuchen, doch waren bei zwei Versuchen der vierten Reihe Zwischenfälle eingetreten.

2. Dichtebestimmung nach der ersten Methode.

Bei der ersten Bestimmungsreihe der Dichte von Wasserstoff war fast die ganze Handhabung genau so wie bei der ersten Reihe über Sauerstoff. Beide wurden zu gleicher Zeit, mit demselben Apparat und unter denselben Bedingungen ausgeführt; diese Art zu arbeiten liess hoffen, dass das Verhältnis der beiden Dichten weniger systematischen Fehlern unterworfen sein würde. Es ist daher nur ein kurzer Bericht nötig.

3. Erste Methode. Darstellung von Wasserstoff.

Bei allen Versuchen dieser Reihe wurde Wasserstoff durch Elektrolyse reiner, verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Das Gas ging durch eine starke Kaliumhydroxydlösung, über weissglühendes Kupfer und durch drei Trockenröhren, die 1 m lang waren und $2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser hatten, und von denen die letzte mit Phosphorpentoxyd und die mittlere mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd gefüllt war. Der Druck in diesem Teil des Apparates wurde durch einen Hahn und ein Manometer immer auf Atmosphärendruck gehalten.

Bei einigen Versuchen dieser Reihe wurde das Gas direkt durch den regulierenden Hahn in den Ballon überführt. Bei den übrigen wurde das Gas zuerst von metallischem Palladium absorbiert. Sollte dieses mit Wasserstoff gesättigt werden, so wurde es zuerst im luftleeren Raum erhitzt. Dann liess man Wasserstoff hindurch, während es noch zu heiss war, um das Gas zu absorbieren. Der Strom wurde eine Zeit lang fortgesetzt und danach die Wärmequelle entfernt. War die Absorption beendet, so setzte man den Gasstrom noch eine lange Zeit fort, um etwaiges anderes Gas, das mit dem Wasserstoff hätte eintreten können, zu beseitigen. Hielt man dies für erreicht, so wurde die Verbindung zwischen dem Palladium und dem Voltameter abge-

schnitten und das Palladium mit dem Ballon in Verbindung gebracht. Das Palladium wurde erhitzt und der Ballon gefüllt.

Bei allen Versuchen, bei denen Palladium verwandt wurde, waren die Röhren, die das Gas leiteten, entweder zugeschmolzen oder durch schmelzbare Metallstopfen geschlossen, so dass Zutritt von Luft in den Apparat absolut ausgeschlossen war.

4. Erste Methode. Prüfung der Reinheit des Wasserstoffes.

Das Voltameter, in dem Wasserstoff hergestellt wurde, enthielt gegen 5 Liter verdünnter Schwefelsäure, und die Trockenröhren und übrigen Teile des Apparates hatten eine Kapazität von einem oder zwei weiteren Litern. Es erforderte eine beträchtliche Zeit, die Luft aus diesem Apparat zu entfernen. Um etwaigen Bedenken zu begegnen, schien es geeignet, die Menge des im gewogenen Gase rückständigen Stickstoffes direkt zu bestimmen.

Dies hätte so gemacht werden können, dass man Wasserstoff aus dem Ballon, in dem er gewogen wurde, genommen hätte, um ihn in einem geeigneten Apparat zu analysieren. Besondere Umstände liessen uns jedoch eine etwas abweichende Methode wählen. Anstatt einen Ballon mit dem Wasserstoff zu füllen, der zuerst gewogen und dann analysiert werden sollte, wurden zwei Ballons gleichzeitig gefüllt. Sie waren bis zum selben Grad entleert worden. Der Gasstrom teilte sich und ging zu den beiden Ballons in Mengen, die ihren Kapazitäten proportional waren, so dass beide Gas von identischer Qualität enthielten. Ein Ballon wurde dann fortgenommen und gewogen, der andere blieb dauernd mit dem Apparat zur Bestimmung der Unreinheiten des Gases in Verbindung und wurde sorgfältigst gegen etwaige Undichtigkeit geschützt[1]).

Mit diesem Apparate war die Methode zur Bestimmung der im Wasserstoff anwesenden Stickstoffmenge folgende: Eine luftleere Röhre, die Kupferoxyd enthielt, wurde erhitzt, bis kein Gas mehr abgegeben wurde. Diese Röhre wurde mit dem Ballon, der den zur Analyse bestimmten Wasserstoff enthielt, verbunden und das Kupferoxyd erhitzt. Durch Beobachtung des Druckwechsels im Ballon wurde die daraus entwichene Wasserstoffmenge bestimmt. Dann wurde die Verbindung mit dem Ballon abgeschnitten, das Kupferoxyd abgekühlt und das darin gebliebene Gas vermittelst einer Sprengelschen Pumpe ausgepumpt und in das Eudiometer überführt. Der Aufbau der Pumpe machte es

[1]) American Journal of Science **41**, 220.

unmöglich, dass sich dem Gase Luft beimischen konnte, denn das arbeitende Quecksilber ging durch eine Vakuumklappe, die vermittelst einer Hilfspumpe leer gehalten wurde.

War auf diese Weise, sagen wir, ein Liter Wasserstoff von der zur Analyse zurückgestellten Menge fortgenommen und auf, nehmen wir an, 10 ccm reduziert, so wurde er im Eudiometer gemessen, mit Sauerstoff vermischt, zur Explosion gebracht und so die Menge Wasserstoff im Rückstand bestimmt. Da Kupferoxyd im besten Falle nur ein unsicheres Material ist, so wurde auch untersucht, ob Gas von Alkali absorbiert wurde; trat Absorption ein, so wurde der Versuch mit einer besseren Kupferoxydprobe nochmals wiederholt. Fand keine Absorption statt, so nahm man an, dass das Gas, das nicht Wasserstoff war, Stickstoff wäre. Da eine qualitative Prüfung zeigte, dass weder Schwefel noch Kohlenstoff anwesend war, so ist diese Annahme wahrscheinlich gerechtfertigt. Man wird sehen, dass es gleichgültig ist, ob der zur Explosion benutzte Sauerstoff Stickstoff enthält, doch war dies nicht der Fall.

Bei verschiedenen Versuchen dieser Reihe wurde im Wasserstoff Stickstoff gefunden. Nachdem jedoch ein beträchtliches Volum Wasserstoff dargestellt worden war, war der Apparat praktisch frei von Stickstoff, ausser nach einem Bruch. Bald nachdem Palladium in der beschriebenen Weise zur Reinigung des Wasserstoffes angewendet worden war, konnte kein Stickstoff mehr gefunden werden, obgleich wiederholt danach in einem 2 Liter grossen Volum gesucht wurde. Danach wurde dieses Suchen aufgegeben.

Mengen des im gewogenen Wasserstoff gefundenen Stickstoffes.

Versuch	Datum	Gebrauchtes Volum	Gefundener Stickstoff	Korrektion für die Dichte
3	28. April	828 ccm	0·030 ccm	0·000045
4	6. Mai	1734	0·035	0·000025
5	8. Mai	640	0·010	0·000020
6	28. Mai	798	0·036	0·000057
7	9. Juni	838	0·005	0·000008
8	20. Juni	1083	0·005	0·000006

5. Erste Methode. Beobachtungen und Ergebnisse.

In folgender Tabelle ist das in dieser Versuchsreihe beobachtete Gewicht des Wasserstoffes gegeben und zugleich die Anzahl der verschiedenen Beobachtungen des Gleichgewichtes der Wage, die trotz der Unterbrechungen und Hemmungen als nur eine Beobachtung gerechnet werden.

Beobachtungen mit Ballon 2.

Datum				Gewicht in g
23.—24. Oktober	entleert	12	Beobachtungen	14·2025
4.— 7. November	gefüllt	21	„	13·4905
27.—29. März	entleert	9	„	14·1195
6.—11. April	gefüllt	20	„	13·3579
Erneute Einschmierung.				
23.—25. April	entleert	16	„	14·1132
28. April bis 1. Mai	gefüllt	17	„	13·3711
6.— 7. Mai	gefüllt	8	„	13·3490
Erneute Verbindung.				
8.— 9. Mai	gefüllt	10	„	13·3760
10.—12. Mai	entleert	8	„	14·1237

Beobachtungen mit Ballon 4.

28.—29. Mai	gefüllt	6	Beobachtungen	18·4361
29.—30. Mai	entleert	7	„	20·0546
5.— 6. Juni	„	10	„	20·0542
9.—11. „	gefüllt	8	„	18·3942
11.—13. „	entleert	3	„	20·0555
20.—21. „	gefüllt	10	„	18·3835
24.—26. „	„	7	„	18·3897
1.— 2. Juli	entleert	5	„	20·0577
3.— 5. „	gefüllt	8	„	18·4092
9.—11. „	entleert	6	„	20·0579
13.—14. „	gefüllt	9	„	18·3738

Beobachtungen mit Ballon 3.

15.—16. Juli	entleert	7	Beobachtungen	29·9430
17.—18. „	gefüllt	7	„	28·2648
19. „	„	3	„	28·2494

Beobachtungen mit Ballon 5.

12.—13. Juli	entleert	6	„	30·7055
14.—15. „	gefüllt	4	„	28·8641
16.—17. „	entleert	5	„	30·7042
18.—19. „	gefüllt	5	„	28·9660

Vereinigt man diese Beobachtungen in der Weise, die zur Zeit geeignet schien, so erhält man folgende Bestimmungen des Gewichtes des Wasserstoffes in den Ballons. Die Tabelle giebt an: die Drucke auf 0° bezogen, die Thermometerablesungen auf die Skala von 2053 reduziert, die berechneten Ablesungen des Wasserstoff-Luft-Thermometers, das Bruttogewicht und die Tara der Ballons, die Kapazitäten bei der Versuchstemperatur und die berechnete Dichte; letztere schliesst die auf Seite 245 gegebene Korrektion in Bezug auf Stickstoff ein und ist

vermittelst der Formel

$$D = \frac{W}{V} \cdot \frac{760}{P} \cdot \frac{L}{l} (1 + 0{\cdot}003661\, t) \frac{G_{45}}{g}$$

für Meereshöhe im 45. Breitengrad berechnet.

Versuch	Druck in mm	Temperaturen		Gewicht gefüllt g	Gewicht entleert g	Volum in ccm	Dichte in g
		Quecksilber	Luft				
1	730·96	18·68°	18·59°	13·4905	14·2025	8798·5	0·089904
2	783·33	19·33	19·24	13·3579	14·1195	8798·7	0·089936
3	754·09	15·95	15·87	13·3711	14·1132	8797·9	0·089945
4	770·13	13·62	13·55	13·3490	14·1132	8797·3	0·089993
5	762·80	17·12	17·04	13·3760	14·1237	8798·1	0·089974
6	736·30	18·47	18·38	18·4361	20·0548	19822·9	0·089941
7	759·77	20·15	20·06	18·3942	20·0548	19823·9	0·089979
8	764·87	19·94	19·85	18·3835	20·0555	19823·8	0·089936
9	765·30	20·71	20·62	18·3897	20·0577	19824·2	0·089904
10	760·02	22·00	21·90	18·4092	20·0578	19824·9	0·089846
11	772·09	20·41	20·32	18·3738	20·0578	19824·0	0·089878
12	775·88	20·65	20·55	28·8641	30·7048	21570·3	0·089920
13	761·70	21·43	21·33	28·2648	29·9430	20069·2	0·089990
14	734·99	21·51	21·41	28·9660	30·7048	21570·8	0·089926
15	768·63	21·21	21·11	28·2494	29·9430	20069·5	0·089928

Vergrössert man das Mittel um $^1/_{30000}$ [1]), so erhält man

$$D = 0{\cdot}089938\ \mathrm{g} \pm 0{\cdot}000007.$$

6. Wasserstoff, zweite Methode.

Bei einer zweiten Versuchsreihe war die Handhabung genau so wie bei der dritten Reihe über Sauerstoff, ausser was die Darstellung des Wasserstoffes anbetrifft. Der Wasserstoff wurde nicht auf Unreinheiten untersucht, da das Ergebnis vieler früheren Prüfungen gezeigt hatte, wie das Gas ohne messbare Menge von Unreinheiten erhalten werden konnte.

Es dürfte von Interesse sein, zu erfahren, eine wie kleine Menge Stickstoff in einem Gemisch mit Wasserstoff entdeckt werden konnte. Könnte der Wasserstoff durch Absorption aus der Mischung entfernt werden, wie man es mit Kohlensäure machen kann, so müsste man eine sehr kleine Menge entdecken können. Mein Messapparat zeigte beispielsweise eine beträchtlich kleinere Menge als $^1/_{1000}$ ccm an. Würden so zwei Liter Wasserstoff durch ein für diesen Zweck geeignetes Reagenz absorbiert, so würde ein $^2/_{1000000}$ Stickstoff gefunden werden können. Anders liegt die Sache, wenn die Wasserstoffmenge in einer Mischung durch Explosion mit Sauerstoff bestimmt werden muss. Bei meinen Versuchen

[1]) Siehe Fussnote, S. 99.

wurden zwei Liter Wasserstoff durch Absorption vermittelst Kupferoxyd auf 10 ccm reduziert, die rückständigen 10 ccm mussten jedoch gemessen werden, und der Wasserstoff durch Explosion, der Stickstoff aus der Differenz bestimmt werden. Bei genügender Sorgfalt müsste man imstande sein, $^1/_{100}$ ccm bestimmen zu können; ob noch weniger, entzieht sich meiner Kenntnis.

$^1/_{100}$ ccm bedeutet in dem angenommenen (und verwirklichten) Fall die Bestimmung von $^1/_{200000}$; bis zu dieser Annäherung wurde die Prüfung durch doppelte Analysen ausgeführt, mit dem Ergebnis, dass Wasserstoff mit einem geringeren Stickstoffgehalt vermittelst unseres Apparates erhalten werden konnte, ausser wenn ein Bruch vorkam. Die Entfernung von Stickstoff aus dem Apparat war dann langwierig, doch war das Ergebnis sicher, und Wasserstoff von solcher Reinheit ist bei allen Versuchen dieser Reihe verwandt worden.

7. Zweite Methode. Darstellung von Wasserstoff.

Der Wasserstoff zu dieser Versuchsreihe wurde in ziemlich der gleichen Weise dargestellt wie zur vorigen, nur einige Einzelheiten waren anders. Der Wasserstoff ging aus dem Voltameter durch eine beinahe gesättigte Kaliumhydroxydlösung, über weissglühendes Kupfer, durch eine Röhre von 1 m Länge und $2^1/_2$ cm Durchmesser, die mit Glaskügelchen gefüllt war, welche mit einer starken Lösung von Bleioxyd in Kaliumhydroxyd angefeuchtet waren, dann durch drei Röhren von gleicher Länge und Stärke, die mit Calciumchlorid, mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd und mit Phosphorpentoxyd gefüllt waren. Danach war ein Manometer und der regulierende Hahn angebracht; alle Teile waren aneinandergeschmolzen, ausser wo nichtschmelzbares Glas mit dem weichen Glase des übrigen Apparates verbunden werden musste.

Sollte die das Palladium enthaltende Röhre gefüllt werden, so wurde sie an die Röhre, die reinen Wasserstoff ausströmte, angeschmolzen und dann erhitzt. War sie so heiss, dass keine Absorption stattfinden konnte, so wurde eine halbe Stunde hindurch ein Strom durchgeführt und Sorge getragen, dass dieser Strom durch alle Verbindungsröhren ging, so dass alle Luft ausgetrieben wurde. Sobald die Röhre, durch die der Wasserstoff austrat, zugeschmolzen war, wurde das Palladium abgekühlt und bis zu Atmosphärendruck Wasserstoff zugeführt. Danach liess man drei Stunden lang wieder Wasserstoff durch die Palladiumröhre gehen, um etwaigen Stickstoff, der sich angesammelt haben konnte, zu entfernen. War dies erreicht, so wurde die Austrittsröhre des Gases

und die Verbindung mit dem Voltameter abgeschmolzen. Die das Palladium enthaltende Röhre stand von vornherein mit dem Ballon in Verbindung, doch verhinderte ein Stopfen aus schmelzbarem Metall den Übertritt des Gases.

8. Zweite Methode. Das Füllen der Ballons mit Wasserstoff.

Wenn der Ballon und seine Verbindungen bis zum gewünschten Grade entleert waren, wurde einer der Metallstopfen, die den Zutritt von Wasserstoff absperrten, geschmolzen und Wasserstoff zugelassen. War ein Druck von einigen cm erreicht, so wurde die Verbindung zum Palladium zugeschmolzen und der Ballon wiederum entleert. Sobald die Entleerung genügend war, wurde ein zweiter schmelzbarer Metallstopfen entfernt und Wasserstoff zugelassen, bis Atmosphärendruck erreicht war. Die erste Entleerung der Ballons war derart, dass weniger als $^1/_{100000}$ Luft zurückblieb. Für die zweite wurde ein Vakuum von $^1/_{1000}$ genügend erachtet.

9. Methode. Druckmessung.

Nachdem der Ballon mit Wasserstoff gefüllt worden war, wurde das Eis, in dem er stand, gut um ihn herum geschichtet und der Deckel auf den Behälter gesetzt. Die Ablesungen des Heberbarometers wurden ebenso wie bei Sauerstoff vorgenommen. In allen Fällen befanden sich die beiden abzulesenden Quecksilberoberflächen in der gleichen Senkrechten, und die benutzte Skala stand mit den Glasröhren des Barometers in Berührung, um die Wirkung eines etwaigen Mangels an Parallelismus in den Bewegungen der Ablesemikroskope auf ein Minimum zu beschränken.

Man wird gesehen haben, dass bei allen meinen Versuchen über Gasdichten der Druck des Gases bestimmt wurde, ohne dass es mit der Atmosphäre in irgend welche Berührung kam; eine Verunreinigung war daher ausgeschlossen. Meine Arbeit musste so eingerichtet sein, dass sie ziemlich in jedem Stadium verlassen werden konnte, ohne dass Gefahr vorlag, dass der Versuch durch diese Unterbrechung verloren sein würde.

In den ersten Versuchsreihen mit Sauerstoff und Wasserstoff wurde infolge der Versuchsbedingungen ein Manobarometer benutzt; bei allen übrigen Versuchen wurden jedoch die beiden mittleren Manometerröhren, die zusammen ein Heberbarometer bildeten, verwandt. In letzterem Fall wurden die beiden Meniskusablesungen an derselben Skala vorgenommen, da die beiden Quecksilberoberflächen in derselben Senkrechten lagen.

Die Zeit, in der die Druckablesungen wiederholt wurden, schwankte von 1 bis zu 3 oder 4 Stunden.

10. Zweite Methode. Beobachtungen und Ergebnisse.

Wie bei der dritten Bestimmungsreihe der Dichte des Sauerstoffs, so lag auch hier keine Möglichkeit vor, die Beobachtungen auf eine zweite Art zusammenzufassen. Da ausserdem die Versuche mit einer konstanten Fehlerquelle behaftet sind, wie noch eingehender erwähnt werden wird, so liegt um so weniger Grund vor, mehr als die beobachteten Drucke und Gewichte und die Dichte zu geben, die vermittelst der Formel

$$D_h = \frac{W}{V} \cdot \frac{760}{P} \cdot \frac{L}{l} \cdot \frac{G_{45}}{g}$$

auf Meereshöhe im 45. Breitengrade reduziert ist.

Versuch	Volum	Druck	Gewicht	Dichte
1	8793·9 ccm	781·43 mm	0·8132 g	0·089977
2	"	769·84	0·8004	0·089894
3	"	764·72	0·7959	0·089987
4	"	756·59	0·7871	0·089949
5	8832·1	770·52	0·8051	0·089951
6	"	779·44	0·8145	0·089960
7	"	768·23	0·8033	0·090018
8	20057·6	766·34	1·8176	0·089909
9	"	746·50	1·7714	0·089953
10	15383·4	756·60	1·3773	0·089974
11	16517·2	711·57	1·3900	0·089922
12	"	759·94	1·4873	0·090093
13	"	768·44	1·5025	0·090007
14	"	756·25	1·4769	0·089899
15	"	757·87	1·4813	0·089974
16	15081·7	761·32	1·3576	0·089900
17	"	760·24	1·3552	0·089869
18	"	762·34	1·3631	0·090144
19	"	760·44	1·3573	0·089984

Vergrössert man das Mittel um $^1/_{30000}$ [1]), so erhält man

$$D = 0{\cdot}089970\,\mathrm{g} \pm 0{\cdot}000011.$$

11. Bemerkung über die Ergebnisse der ersten und zweiten Reihe.

Der erreichte Grad von Genauigkeit beim Wägen eines so leichten Gases wie Wasserstoff war natürlich in keiner der beiden Versuchsreihen gross, und die beiden mittleren Werte stimmen genauer überein, als erwartet werden konnte. Vielleicht genügen sie, um zu zeigen, dass

[1]) Siehe Fussnote, Seite 99.

die Methode, Wasserstoff in Ballons zu wägen, die vermittelst Quecksilberpumpen entleert sind, Werte giebt, die nicht weit von dem von mir erhaltenen Wert entfernt sind. Doch zeigen sie keineswegs, dass dieser Wert richtig ist. Wenn wir einer Methode trauen können, die einwandsfrei erscheint und die mit grösstmöglichster Sorgfalt ausgeführt worden ist, so ist der hier erhaltene Wert nicht viel mehr als $^1/_{1000}$ zu gross.

12. Wasserstoff nach neuer Methode. Einleitung.

Die zufälligen Fehler bei der Messung der Wasserstoffdichte durch Wägen eines gegebenen Volums sind beträchtlich. Ein Ballon, der 1·8 g Wasserstoff unter normalen Bedingungen enthält und selbst nicht mehr als 1200 Gramm wiegt, kann, wenn auch schwer, beschafft werden. Das Bruttogewicht des Ballons ist dann 600 mal schwerer als der zu bestimmende Wasserstoff. Es ist zwar wahr, dass das Gewicht des Ballons in jedem gegebenen Stadium des Versuches mit einem Fehler, der nicht grösser als $^1/_{10}$ Milligramm ist, bestimmt werden kann, und dass dazu nicht viel Zeit erforderlich ist, vorausgesetzt, dass eine ziemlich verwickelte Anordnung angewandt wird. Doch hat es bis jetzt, wie ich glaube, noch niemand leicht gefunden, die Konstanz des Gewichtes des Ballons und der Einschmierung seines Hahnes zu sichern, während der Ballon der Berührung mit Wasser ausgesetzt wird, was notwendig ist, wenn in der gewöhnlichen Weise eine konstante Temperatur hergestellt wird.

Es ist möglich, den Gebrauch eines Hahnes an dem Ballon, in dem ein Gas gewogen wird, zu vermeiden, und die Anordnung zu diesem Zweck ist nicht schwierig. Ich hatte geglaubt, diese Methode anwenden zu können; doch zerbrach mir eine heftige Explosion beinahe alle meine kalibrierten Ballons. Vermittelst dieser Methode könnte wahrscheinlich grössere Genauigkeit erreicht werden. Der Ballon könnte nämlich, nachdem er mit Gas gefüllt und tüchtig gereinigt wäre, in den Exsikkator gestellt und an der Wage gehalten werden, bis es sicher wäre, dass alle Wirkungen der Berührung mit Wasser verschwunden wären. Er könnte dann ohne Entfernung aus dem Exsikkator entleert, zugeschmolzen und wieder gewogen werden. Während beider Wägungen würde der Ballon eine unveränderte Glasoberfläche haben. Doch ist es zweifelhaft, ob die Arbeit, eine genügende Anzahl von Bestimmungen zu machen, lohnen würde.

Denn wenn man nicht ganz besondere Vorsichtsmassregeln trifft, deren Wirksamkeit erprobt sein muss, so kann Quecksilberdampf in den Ballon diffundieren, in dem das Gas gewogen werden soll. Bis man

daher auf den Gebrauch von Quecksilberpumpen verzichten und doch ein Vakuum von wenigen Millionsteln herstellen kann, muss eine Methode zum Messen der Wasserstoffdichte erdacht werden, bei der die Verunreinigung des Gases mit Quecksilberdampf keinen Fehler hervorruft.

Das Wägen des Wasserstoffes, während er vom Palladium absorbiert ist, und das Messen seines Volumes und Druckes in einem andern Gefäss, nachdem er vom Palladium wieder abgegeben ist, giebt wahrscheinlich einen genaueren Wert für die Dichte, als er bis jetzt auf irgend eine andere Weise erreicht werden konnte. Mein Palladium absorbierte gegen 3·8 g und gab bei Atmosphärendruck 3·7 g ab, welche Menge über 40 l mass. Schon aus dem Anwachsen des Nettogewichtes konnte man auf grössere Genauigkeit hoffen; fernerhin aus der Abnahme des Bruttogewichtes, denn die Palladiumröhre wog mit ihrem Inhalt 800 Gramm, während die grösseren Ballons noch halbmal soviel wogen; ein weiterer Vorteil waren die kleine dem Wasser ausgesetzte Glasoberfläche und das Fehlen der Hähne und ihrer Einschmierung, die so vielen Zufälligkeiten ausgesetzt ist. Den hauptsächlichsten Gewinn erhoffte man jedoch von dem Umstand, dass Quecksilberdampf keine Wirkung auf das Gewicht des zur Bestimmung benutzten Wasserstoffes haben würde; seine Wirkung auf den Druck und das Volum des Gases ist zu vernachlässigen.

Ob diese erhofften Verbesserungen wirklich eingetreten sind, soll jetzt dem Gutachten der Interessenten unterbreitet werden.

Der Gebrauch von Palladium zur Herstellung reinen Wasserstoffes wurde, soviel ich weiss, zuerst von Chirikoff vorgeschlagen. Der Gedanke, ihn zu genauen Wasserstoffwägungen zu benutzen, kam mir zuerst im Jahre 1882, so dass ich 1883 mich mit andern Chemikern über die Methode besprach und die Vorbereitungen für die vorliegende Arbeit traf. Unabhängig davon benutzte Keiser dieselbe Methode zu Wasserstoffwägungen, und ihm gebührt das Verdienst, damit erhaltene Ergebnisse zuerst veröffentlicht zu haben; Prioritätsfragen sind von geringer Bedeutung, doch scheint es, dass mir das Verdienst zukommt, die Methode zuerst erfunden und mit ihr gearbeitet zu haben.

13. Wasserstoff nach neuer Methode. Apparat zur Volummessung.

Mein Vorrat an Palladiumfolie pflegte 3·8 g Wasserstoff zu absorbieren und bei Atmosphärendruck gegen 3·7 g abzugeben. Drei Ballons hatten zusammen ein Volum, das zur Aufnahme dieser Menge genügte. Sie wurden so gestellt, dass sie wie ein Ballon benutzt werden konnten;

die einzelnen Kapazitäten waren durch meine Anordnung noch zu ermitteln.

Diese drei Ballons waren Nr. 1, 6 und 7 der Liste von Ballons, die nach der auf S. 81 erwähnten Regnaultschen Methode zu Gaswägungen präpariert waren. Ballon 6 war aus dem auf S. 129 erwähnten Grund früher nicht benutzt worden.

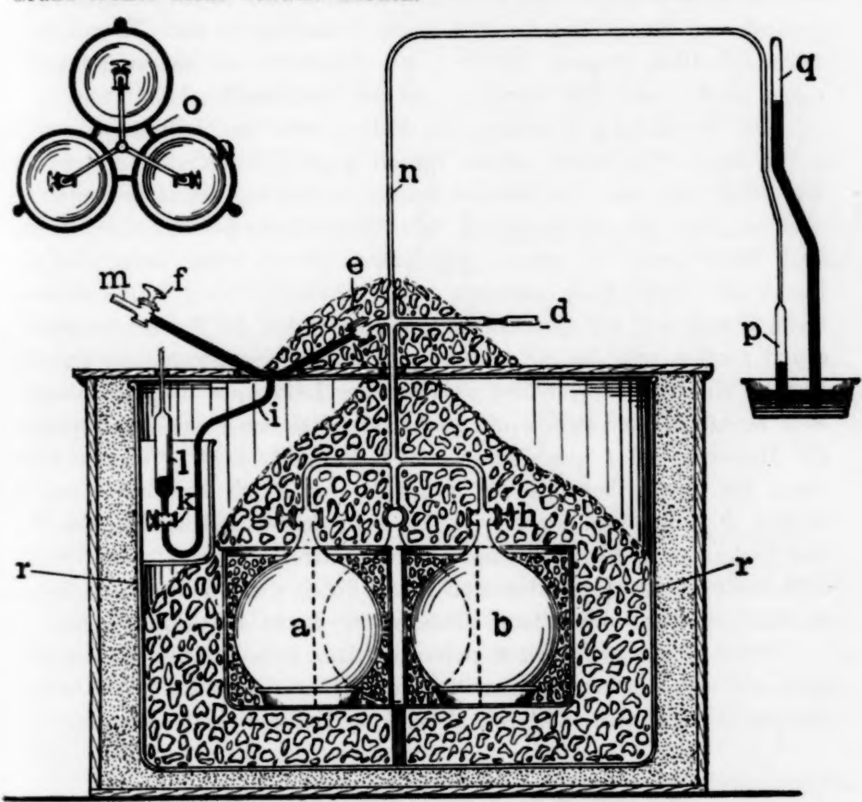


Fig. 23.
Apparat zur Aufnahme von Wasserstoff und zum Messen seines Volums und seines Druckes bei konstanter Temperatur.

Diese drei Ballons wurden in drei Cylinder *a*, *b*, *c*, Fig. 23, gestellt, mit fein zerstossenem Eis umgeben und diese Cylinder wiederum in einen grösseren Cylinder *rr* gesetzt, der 1·2 m Durchmesser hatte und 0·9 m hoch war. Dieser Behälter wurde mit einer nichtleitenden Schicht umgeben. Die Ballons wurden dann mit einer gemeinsamen Zufuhrröhre verbunden, die ihrerseits mit dem Syphonbarometer, der selbstthätigen Töpler-Pumpe und mit dem Wasserstoffvorrat in Ver-

bindung stand. Diese letzte Verbindungsröhre war bis zur geeigneten Zeit durch einen schmelzbaren Metallstopfen geschlossen.

Die zur Pumpe führende Röhre musste während der Einführung des Wasserstoffes und seiner Druckmessung derart abgeschlossen sein, dass keine Undichtigkeit eintreten konnte. Ein Glashahn kann oft eingeschmiert werden, so dass er dicht schliesst, wird er jedoch wiederholt geöffnet und geschlossen, so tritt leicht Undichtigkeit ein. Thatsächlich sollte bei allen genauen Arbeiten ein Hahn als ein Instrument angesehen werden, das den Gasstrom nur verlangsamt.

Die Verbindung zwischen den Ballons und der Luftpumpe wurde daher durch Anwendung zweier Hähne gegen Undichtigkeit geschützt; der Raum zwischen den Hähnen wurde, sobald sie geschlossen werden mussten, bei Atmosphärendruck mit Quecksilber gefüllt. Die Hähne sind bei *e* und *f* zu sehen; eine Röhre, die an dem tiefliegendsten Punkt der Verbindung zwischen *e* und *f* einmündete, führte zu dem Hahn *k* und der mit Quecksilber gefüllten Röhre *l*. Waren die Hähne *e* und *f* offen und die sie verbindende Röhre von Quecksilber frei, so bestand eine freie Verbindung zwischen der Luftpumpe und den Ballons. War vermittelst der Pumpe ein genügendes Vakuum erreicht, so wurden die Hähne *e* und *f* geschlossen und *k* geöffnet. Der Luftdruck trieb dann das Quecksilber aus der Röhre in den Raum zwischen *e* und *f*, wonach *k* geschlossen wurde. Es ist klar, dass eine Undichtigkeit von den Ballons nach der Luftpumpe hin nur eintreten konnte, wenn Quecksilber aus diesem abgeschlossenen Raum durch die Schlüssel der Hähne hindurchgetrieben wurde, und dieses würde leicht zu entdecken sein.

Der Apparat entsprach allen vernünftigen Erwartungen, bis schliesslich, wie sich später herausstellte, der Schlüssel des Hahnes *e* anfing, fehlerhaft zu werden, wodurch ab und zu Undichtigkeit eintrat.

14. Wasserstoff nach neuer Methode. Kapazität der Verbindungsröhren.

Es ist klar, dass, wenn eine gewogene Menge Wasserstoff in die Ballons eingeführt wurde, auch die Verbindungsröhren und ein Arm des Syphonbarometers gefüllt wurden, so dass die Kapazität, die so zu den Ballons hinzukam, bestimmt werden musste. Ein Teil dieser Röhren hatte, da er mit schmelzendem Eis bedeckt war, immer dieselbe Temperatur wie die Ballons, während der andere Teil Zimmertemperatur hatte, oder die des Wassers, von dem das Barometer umgeben war. Diese beiden Teile mussten getrennt bestimmt werden.

Nachdem die zum Barometer führende Röhre zugeschmolzen war, *c* Fig. 24, wurde bei *d* ein Dreiweghahn *e* an die Röhre für die Wasserstoffzufuhr angeschmolzen. Ein Arm dieses Hahnes war mit der Luftpumpe verbunden, ein anderer mit der Glasbürette, die in Schwefelsäure stand. Wasser konnte nicht verwendet werden, da der Niederschlag seiner Dämpfe an den kälteren Teilen der Verbindungsröhren Fehler verursacht haben würde. Zuerst wurde der freie Raum zwischen dem Schlüssel des Hahnes und dem schmelzbaren Metall bei *d* bestimmt. Der Hahn wurde in die richtige Stellung gebracht und dieser Raum entleert, und währenddessen wurde die Oberfläche der Säure innerhalb und ausserhalb der Bürette gleich gemacht und der Meniskus abgelesen. Dann wurde der Grad der Entleerung festgestellt und der Schlüssel des Hahnes so gedreht, dass der leere Raum mit Luft aus der Bürette gefüllt wurde, deren Volum und Temperatur gleichfalls vermerkt wurde, nachdem der Meniskus wiederum eingestellt worden war. Das so aus der Bürette entwichene Luftvolum war natürlich dem Volum des entleerten Raumes gleich, nachdem eine Korrektion in Bezug auf die Unvollkommenheit des Vakuums angebracht worden war.

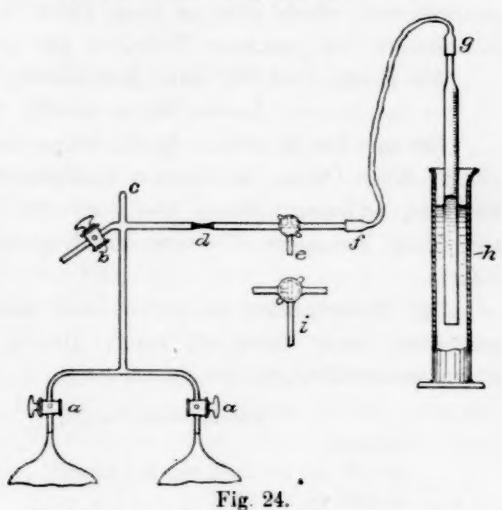


Fig. 24.
Apparat zur Volumbestimmung der Verbindungsröhren.

Nachdem einige übereinstimmende Bestimmungen dieses leeren Raumes gemacht waren, wurde das schmelzbare Metall durch Schmelzen entfernt und die gleiche Bestimmung in Bezug auf das Volum der Röhren zwischen dem Dreiweghahn *e* und den Hähnen des Ballons *aa* vorgenommen. Hierbei musste jedoch das zum Füllen der evakuierten Röhren aus der Bürette entwichene Luftvolum sowohl in Bezug auf den Temperaturunterschied als auch den Grad der Entleerung korrigiert werden. Während dieser Bestimmung waren die Röhren genau so mit Eis bedeckt, wie sie es bei der Messung des Wasserstoffdruckes in den Ballons waren. Schliesslich wurde der Dreiweghahn in gleicher Weise mit der zum Barometer führenden Röhre verbunden und ihre Kapazität

bestimmt. Der Quecksilberstand wurde verzeichnet und die Volumbestimmungen bei verschiedenen Niveauständen gemacht. Die Volumina für die verschiedenen Barometerstände wurden mit Berücksichtigung des Grades der Entleerung und der etwaigen Temperaturdifferenz an der Bürette und am Barometer berechnet und eine Tabelle darüber zusammengestellt. Die zum Barometer führende Röhre, die getrennt gewesen war, wurde jetzt an ihren Platz angeschmolzen und einige Bestimmungen der gesamten Volumina gemacht.

Als Beispiel sei die erste Bestimmung hier gegeben:

Leerer Raum (e—d), 0·3 ccm.

Die mit Eis bedeckten Verbindungsröhren: Vakuum 6 mm, Bürette 19·0°. Nach Öffnen des Hahnes übergetretene Luft 48·1 ccm, 48·4 ccm, 48·5 ccm, 48·5 ccm; Mittel 48·4 ccm. Auf 0° reduziert und in Bezug auf 6 mm korrigiert 45·6 ccm, die Kapazität der mit Eis bedeckten Röhren.

Der Dreiweghahn ist an die zum Barometer führende Röhre geschmolzen; freier Raum wie zuvor. Die im Vakuum rückständige Luft ist zu vernachlässigen.

	Barometerablesungen		Büretteablesungen	
Entleert			144·2 ccm	bei 21·0°
Gefüllt bis zu	218·2 mm	bei 19·2°	32·0	„
Gefüllt bis zu	342·0	„	69·6	21·3
Entleert			149·3	21·5
Gefüllt bis zu	342·1	19·8	75·6	„
Gefüllt bis zu	218·2	19·9	37·9	„
Entleert			148·4	21·8
Gefüllt bis zu	218·7	20·0	36·8	„
Gefüllt bis zu	349·6	„	76·5	„

Die Einzelheiten der Berechnung sind unwichtig. Die Röhren wurden mehrmals erneuert; folgende Tabelle giebt ihre Kapazitäten zu verschiedenen Zeiten:

Kapazität der Verbindungsröhren zu verschiedenen Zeiten.

	In Eis gehaltene Röhren	Barometer und die dazu führenden Röhren		
		Marke	Mai-Okt.	Nov.-April
17. Mai	45·6 ccm	210 mm	66·0 ccm	66·3 ccm
19. Mai	41·6	220	63·0	63·3
31. Oktober	40·1	230	59·9	60·2
6. November	36·5	240	56·9	57·2
18. Januar	41·1	250	53·8	54·2
		260	50·8	51·1
		270	47·7	48·1
		280	44·7	45·0

In Eis gehaltene Röhren	Barometer und die dazu führenden Röhren		
	Marke	Mai-Okt.	Nov.-April
	290	41·6	42·0
	300	38·6	38·9
	310	35·5	35·9
	320	32·5	32·8
	330	29·4	29·8
	340	26·4	26·7

15. Wasserstoff nach neuer Methode. Entleerung der Ballons.

War die Kapazität der Verbindungsröhren bestimmt, so wurden die Hähne des Ballons geöffnet, die Pumpe in Thätigkeit gesetzt und ein genügendes Vakuum hergestellt, das mit dem auf S. 87 erwähnten McLeod-Manometer gemessen wurde. Diese Messung wurde jedoch erst vorgenommen, nachdem die Pumpe eine halbe Stunde ausser Thätigkeit war. Arbeitete die selbstthätige Pumpe eine Nacht hindurch, so pflegte sie, je nach den Umständen, ein Vakuum von 10, 20 oder 40 Millionsteln herzustellen; war sie einen Tag und zwei Nächte in Thätigkeit, so blieben $^2/_{1000000}$ bis $^3/_{10000000}$ einer Atmosphäre. Solch ein Grad der Entleerung war jedoch bei Versuchen, in denen einfach das Anwachsen des Druckes infolge Hinzufügens einer bekannten Wasserstoffmenge bestimmt werden sollte, unnötig.

16. Wasserstoff nach neuer Methode. Handhabung der Palladium enthaltenden Röhre.

Es schien von grösster Wichtigkeit, bei der Palladium enthaltenden Röhre keinen Hahn zu verwenden, der einer Einschmierung bedurft oder die Möglichkeit von Undichtigkeiten zugelassen hätte. Das Volum dieser Röhre musste vor und nach jedem Versuch bestimmt werden. Wird die Einschmierung des Hahnes während der hydrostatischen Wägungen der Berührung mit Wasser ausgesetzt, so entsteht eine unsichere Fehlerquelle. Man könnte wohl warten, bis die Wirkung dieser Berührung wieder vergangen wäre, oder die Palladiumröhre bei der hydrostatischen Wägung nur bis zu einer bestimmten Marke eintauchen, doch ist die Handhabung ohne jeglichen Hahn leicht und genauer und wurde bei allen Versuchen dieser Reihe und allen folgenden nach dieser Methode angewendet.

Sehr zu gunsten der Fortlassung des Hahns spricht der Umstand, dass es schwierig ist zu wissen, ob in einem gegebenen Fall der Hahn nicht undicht war. Nach einem Versuch zeigt es sich oft, dass der Hahn dicht war. Ich habe wiederholt einen Ballon entleert,

ihn gewogen, ihn wieder mit der Pumpe verbunden, die Verbindungsröhren bis zum selben Grad wie zuvor entleert und dann den Ballon geöffnet und das Vakuum wieder gemessen. War die Einschmierung frisch erneut, so war der Betrag an Undichtigkeit nicht selten an einem, zwei oder selbst vier Tagen zu vernachlässigen. Doch waren diese Hähne von ganz besonderen Grösseverhältnissen und zu diesem Zweck angefertigt, und doch traten öfters Undichtigkeiten ein, was höchst störend war und wodurch viel Arbeit verloren ging. Können solche Messungen oder andere Beweise, dass keine Undichtigkeit eingetreten ist, nicht angewendet werden, so muss notwendigerweise eine Methode benutzt werden, bei der jede Undichtigkeit vollständig ausgeschlossen wird.

Die Palladium enthaltende Röhre war daher so eingerichtet, wie Fig. 25 zeigt. Bei *d* ist die Röhre, die Wasserstoff zuführt, bei *e* eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Trockenröhre, bei *g* ein schmelzbarer Metallstopfen, bei *h* eine kleine mit Asbest gefüllte Kugel zur Verhütung



Fig. 25.

Palladiumröhre ohne Hahn.

eines Verlustes an schmelzbarem Metall beim Auslaufen in geschmolzenem Zustande. *i* ist das angeschliffene Glied, vermittelst dessen die Röhre mit dem übrigen Apparat verbunden werden kann. Zwischen *g* und *k* ist die Röhre entleert und bei *k* zugeschmolzen, und zwischen *i* und *k* ist ein Feilstrich gemacht.

Sollte das Palladium mit Wasserstoff beschickt werden, so wurde *d* an die Gasquelle angeschmolzen und das Palladium erhitzt. War die Temperatur derart, dass noch keine Absorption stattfand, so wurde Wasserstoff von *d* nach *a*, wo die Spitze abgebrochen war, hindurch gelassen. Die Hitze wurde gesteigert und der Strom eine halbe Stunde lang fortgesetzt, wonach *a* zugeschmolzen und die Wärmequelle entfernt wurde. Der Wasserstoff wurde aus einem Apparat hinzugeführt, in dem er vermittelst Elektrolyse von Schwefelsäure in Voltametern hergestellt und dann von Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen durch Hinüberleiten über erhitztes Kupfer, Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd befreit war. War der Gasdruck in der Palladiumröhre gleich dem Atmosphärendruck, so wurde die Röhre bei *a* abermals abgebrochen und der

Strom drei oder vier Stunden hindurch fortgesetzt; während eines Teiles dieser Zeit liess man das Gas bei *f* entweichen. Durch diesen lange Zeit hindurch fortgesetzten Gasstrom, der bei *a* und *f* entwich, hoffte man ziemlich allen Stickstoff entfernt zu haben, der, falls einmal im Gase anwesend, nicht durch die Reinigungsmittel entfernt worden wäre. Da der Druck des Gases im Palladium, besonders wenn letzteres gesättigt, bedeutend ist, kann der Stickstoff nicht vermittelst der Luftpumpe entfernt werden.

War die Beschickung mit Wasserstoff vollendet, so wurden die Enden *a* und *f* abgeschmolzen, ebenso die zur Wasserstoffquelle führende Verbindungsröhre, und das Palladium war zur Wägung fertig.

17. Wasserstoff nach neuer Methode. Hydrostatische Wägung der Palladium enthaltenden Röhre.

War die Röhre mit Wasserstoff beschickt und zugeschmolzen, so wurde ihr Volum durch hydrostatische Wägung bestinmt und zwar in einer Weise, über die weiter keine Bemerkung nötig ist. Die Röhre bot dem Wasser nur eine ununterbrochene Glasoberfläche dar, es war daher nicht anzunehmen, dass sie durch das Untertauchen beträchtlichen Gewichtsverlust erleiden würde. Die Röhre war aus gewöhnlichem deutschen Glas; jetzt könnte man sie aus einer der neuen Glassorten anfertigen, die der Einwirkung des Wassers einen bedeutend grösseren Widerstand entgegensetzen. Da die Röhre jedoch weniger als zwei Minuten im Wasser blieb, nahm man an, dass die Löslichkeit des Glases zu vernachlässigen wäre.

18. Wasserstoff nach neuer Methode. Wägung der Palladium enthaltenden Röhre.

Die Palladiumröhre wurde vermittelst eines Gegengewichtes von annähernd gleichem Volum und Gewicht gewogen. Die Volumina an den beiden Wagschalen wurden dann mit Hilfe der kleinen Abgleichungsfläschchen bis auf $^1/_{20}$ ccm gleichgemacht; diese Fläschchen waren von verschiedenem Volum, jedoch in Bezug auf das Gewicht im Vakuum gleichgemacht, wie es schon auf Seite 122 erwähnt wurde. Die Palladiumröhre wurde an eine der Hilfswagschalen der Wechselvorrichtung gehängt, die in den Fig. 16—19, S. 111—114 gezeichnet ist, und ihr Gegengewicht an die entgegengesetzte Wagschale, die Abgleichungsfläschchen hinzugefügt und die Gewichte auf die Schale, die das Palladium trug, gelegt. Nachdem der Behälter eine Stunde hindurch geschlossen gehalten war, wurden die Wägungen vermittelst Umwechselns

genau so vorgenommen, wie bei der zweiten und dritten Bestimmungsreihe über die Dichte von Sauerstoff. Gewichte, die kleiner waren als 10 Milligramm, wurden nicht auf die Hilfsschalen, sondern auf die Schalen der Wage selbst gelegt; die Bruchteile eines Milligrammes wurden durch Beobachtung des Wertes eines Skalenteils und durch Berechnung aus der Gleichgewichtsstellung der beiden Wechselwägungen bestimmt. Vier Wägungen in passenden Zwischenräumen wurden für genügend erachtet, doch wurden auch manchmal mehr vorgenommen.

19. Wasserstoff nach neuer Methode. Einführung des Wasserstoffes in die Ballons.

Die Palladiumröhre wurde in ein eisernes Gefäss mit Magnesia gelegt und dieses zur Erhitzung auf den Ofen gestellt. Die Spitze *k*, Figg. 25 und 26, wurde an dem vorher gemachten Strich abgebrochen und genau untersucht, ob sich kein Splitter dabei losgelöst hatte. Dadurch kam bis zum Stopfen *g* Luft hinein. An das eingeschliffene Glied *i* wurde dann das entsprechende Glied *l* gekittet und dieses dann an die Röhre *mnop* (Fig. 27) geschmolzen, vermittelst derer der Wasserstoff in die Ballons eingeführt werden sollte; *o* in Fig. 27 ist dasselbe wie *d* in Fig. 23. Danach wurde die Luftpumpe mit *n* (Fig. 27) verbunden, der Raum zwischen *g* und *o* entleert und die Verbindung mit der Pumpe abgeschmolzen. Nach ein paar Minuten wurde das schmelzbare Metallventil bei *o* (Fig. 27), *d* (Fig. 23) durch Schmelzen geöffnet; waren die Verbindung bei *l* (Fig. 27) und das schmelzbare Metallventil

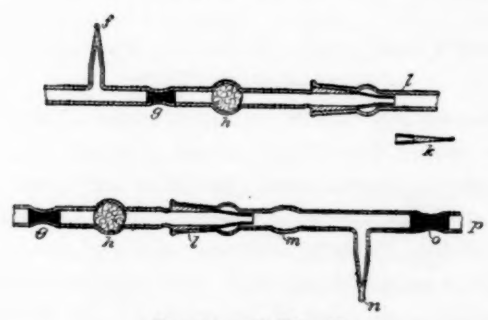


Fig. 26 und Fig. 27.

bei *g* dicht, so konnte das geschmolzene Metall nicht heftig fortgeschleudert werden. Zuvor war das Vakuum in den Ballons gemessen und die Verbindung mit der Pumpe geschlossen worden. Der schmelzbare Metallstopfen *g* wurde dann entfernt und das Palladium erhitzt.

Sobald kein Gas mehr abgegeben wurde, wurde *d* (Fig. 23) zugeschmolzen. Während sich das Palladium abkühlte, wurde der grösste Teil des zwischen *g* und *o* (Fig. 27) gebliebenen Wasserstoffes absorbiert. War das ursprünglich in diesem Raume hergestellte Vakuum gleich demjenigen, das durch diese Rückabsorption entstand, so hatte dieser leere Raum absolut keine Wirkung auf den Versuch. Sobald das Palladium kalt war, wurde die Röhre bei *g* (Fig. 25) zugeschmolzen, *i* wurde vom Glied *l* (Fig. 26) getrennt und gereinigt, und das Ganze zur Wägung fertiggestellt.

20. Wasserstoff nach neuer Methode. Druckmessung.

Wenn *d* (Fig. 23) zugeschmolzen war, so wurde der Gasdruck in den Ballons genau so wie in der zweiten Reihe durch Beobachtung des Syphonbarometers bestimmt. Um die Verbindungsröhre wurde, wie es bei *e* gezeichnet ist, Eis gehäuft und das Eis um die Ballons erneuert. Dann wurden die Ablesungen vorgenommen, wie dies schon zur Genüge beschrieben ist.

Die Ablesungen wurden in Zwischenräumen von einer Stunde gemacht, manchmal zur Prüfung einen Tag hindurch, doch schien niemals ein Grund vorzuliegen, die Genauigkeit einer Ablesung anzuzweifeln, die 15 Minuten nach beendigter Füllung vorgenommen wurde, wenn das Eis eine Stunde zuvor erneuert worden war.

21. Wasserstoff nach neuer Methode. Zweite Wägung des Palladiums.

Die Palladiumröhre bestand jetzt aus drei Teilen, dem grossen Teil, der wieder zugeschmolzen war, der kurzen Röhre mit dem Asbest und der Spitze, die bei *k* (Fig. 26) abgebrochen war. Die kleinen Teile wurden gewöhnlich zusammengeschmolzen. Der grosse Teil zeigte wieder eine ununterbrochene Glasoberfläche; sein Volum wurde durch hydrostatische Wägung bestimmt. Das Volum der kleineren Teile wurde aus ihrem absoluten und spezifischen Gewicht berechnet. Bei einigen früheren zu einem andern Zweck unternommenen Versuchen war das Volum der Palladiumröhre durch die Hitze, mit der das Gas ausgetrieben wurde, ein wenig verändert; dies war jedoch bei keinem Versuch dieser Reihe der Fall. Wäre irgend ein Wechsel eingetreten, so würde die zweite hydrostatische Wägung seinen Betrag gezeigt haben.

Danach wurde die Röhre wie zuvor mit Hilfe des gleichen Gegengewichtes gewogen, mit der Ausnahme, dass die Fläschchen zur Abgleichung der Volumina nicht dieselben wie vorher waren. Ein grösseres

Volum der Gewichte war jetzt erforderlich, und die Palladiumröhre war um die Kapazität des Teiles zwischen g und k (Fig. 25) kleiner; bei der ersten Wägung war dieser Teil geschlossen, während er jetzt der Luft offen war. Diese Wirkungen hoben sich annähernd auf.

22. Wasserstoff nach neuer Methode. Prüfung der Gewichte.

Der Genauigkeit der Gewichte, die zur Gewichtsbestimmung des Wasserstoffes benutzt wurden, wurde grosse Aufmerksamkeit geschenkt. Ich bestimmte das Verhältnis jedes Gewichtes zweier weiterer Sätze von kleinen Gewichten zu dem Kilogramm des mit K bezeichneten Satzes, worauf sich alle meine Volumbestimmungen beziehen. Dann wurden die Gewichtsbestimmungen des Wasserstoffes mit allen diesen vier Gewichtssätzen vorgenommen, so dass es unwahrscheinlich ist, dass ein erheblicher Fehler der Ungenauigkeit der Werte der angewandten Gewichte zuzuschreiben ist. Ausserdem bestimmte ich das Verhältnis zweier anderer Sätze von kleinen Gewichten zu demselben Kilogramm. Diese beiden Sätze dienten nur zum Vergleich mit den bei den Wägungen verwandten Gewichten, um etwaige bei letzteren eingetretene Ungenauigkeit zu ermitteln.

23. Wasserstoff nach neuer Methode. Reduktion der Beobachtungen.

Die Barometerablesungen wurden mit Hilfe der Tabelle von Landolt und Börnstein korrigiert. Die korrigierten Zahlen sind beobachtete Werte genannt. Zu den Kapazitäten der Ballons bei 0° wurde die Kapazität des Teiles der Verbindungsröhren hinzugefügt, der immer mit Eis bedeckt war. Das im Syphonbarometer bis zur angebrachten Marke enthaltene Volum wurde der Tabelle auf Seite 256 entnommen, und auf das Volum, das diese Gasmenge bei 0° haben würde, reduziert. Von den drei oder vier Kubikcentimetern, die sich nicht unter dem Wasserspiegel des das Barometer umgebenden Gefässes befanden, nahm man an, dass sie die Temperatur des Barometers hätten, was der Wahrheit ziemlich nahe kam. Die Summe dieser drei Volumina machte das beobachtete Volum aus. Die beobachtete Temperatur war die von schmelzendem Eis; die Erhebung des Barometergefässes bedingte eine Korrektion von weniger als ein fünftausendstel Millimeter Quecksilber. Daher hatten wir das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei Meereshöhe im 45. Breitengrad

$$= \frac{W}{V + v + v'} \cdot \frac{760}{P} \cdot \frac{G_{45}}{g} \cdot \frac{L}{l}.$$

24. Wasserstoff nach neuer Methode. Beobachtungen und Ergebnisse.

Die Tabelle giebt die Beobachtungen der dritten und vierten Reihe, mit einigen Beobachtungen, die infolge verschiedener kleiner Zufälligkeiten und unvorhergesehener Umstände erfolglos waren. Fünf Reihen handeln über die Volumina, die zu den kalibrierten Kapazitäten hinzuzufügen sind; sie zeigen den Quecksilberstand im Barometer an, die zugehörige Temperatur, das entsprechende Volum, dieses auf 0° reduziert, und das Volum der mit Eis bedeckten Röhren. Danach ist das Volum der Ballons gegeben, das Gesamtvolum, der auf 0° reduzierte Druck, doch ohne Korrektion in Bezug auf die Länge meiner Skala, das beobachtete Gewicht des Wasserstoffes und die für die Meereshöhe im 45. Breitengrad berechnete Dichte.

25. Wasserstoff nach neuer Methode. Fehlerquellen.

Wenn nach dem Messen des Vakuums in den Ballons Undichtigkeit eingetreten wäre, so würde der Druck des Wasserstoffes im Manometer zu gross und folglich die Dichte zu klein erschienen sein. Nun scheint es, dass dieses bei Versuch 5 der Reihe IV der Fall war. In dem Schlüssel des Hahnes *e* (Fig. 23) war, wie sich später herausstellte, ein Riss entstanden, und die daher stammende Undichtigkeit wurde so störend, ohne dass man imstande war, die wahre Ursache herauszufinden, dass der Apparat auseinandergenommen und ein neuer hergestellt wurde, bei dem Undichtigkeit unmöglich war und auch nie eintrat. Dieser Riss befand sich an einer solchen Stelle des Schlüssels, dass er nur herauszufinden war, wenn der Hahn geschlossen war, und auch dann nur, wenn beim Schliessen der Riss gegen die Ballons gerichtet war. Diese Bestimmung sollte eigentlich verworfen werden, obgleich man zur Zeit unmöglich wissen konnte, dass thatsächlich Undichtigkeit eingetreten war.

Verschiedene Vorkommnisse könnten das Gewicht eines Liters Wasserstoff zu hoch erscheinen lassen. Beim Abbrechen der Spitze *k* (Fig. 25) hätte unbemerkt ein Splitter verloren gehen können. Der Asbest in *h* hätte, wenn er nicht gut geschichtet worden war, ein Kügelchen des geschmolzenen Metalles entweichen lassen können. Wenn die vom Asbest während der Herstellung der Röhre absorbierte Feuchtigkeit nicht während der ersten Entleerung des Raumes *gk* (Fig. 25) entfernt worden wäre, so würde sie an den Wasserstoff abgegeben worden sein. Jeder dieser Fälle würde das Gewicht des aus der Röhre entwichenen Wasserstoffes zu gross erscheinen lassen. Der erste Versuch der vierten Reihe ist wahrscheinlich fehlerhaft infolge der ersten Ursache, doch

Versuchs-Nummer	Datum	Quecksilber-Meniskus im Barometer mm	Temperatur	Gasvolum im Barometer ccm	Volum auf 0° reduziert ccm	Volum des Gases in den Verbindungsröhren ccm	Volum der Ballons Liter	Totalvolum Liter	Druck mm	Gewicht des Gases g	Wasserstoffdichte: g
Vorläufige Versuche:											
	13. Mai	315·8	17·3°	24·7	23·3	45·6	42·1111	42·1800	603·07	3·0092	0·089946
	17. „	236·1	18·3	58·1	54·4	45·6	„	42·2111	750·64	3·7470	0·089915
	19. „	236·7	20·1	57·9	53·9	41·6	„	42·2066	744·97	3·7169	0·089881
	20. „	236·7	18·9	57·9	54·2	41·6	„	42·2069	747·46	3·7302	0·089901
	22. „	246·8	18·7	54·4	51·4	41·6	„	42·2041	736·59	3·6775	0·089945
Dritte Reihe:											
1	23. Mai	249·1	18·6	54·1	50·6	41·6	„	42·2033	738·55	3·6843	0·089874
2	25. „	250·7	18·2	53·6	50·2	41·6	„	42·2029	737·86	3·6815	0·089891
3	26. „	243·2	17·3	55·9	52·6	41·6	„	42·2053	747·72	3·7307	0·089886
4	27. „	277·5	15·9	45·4	42·9	41·6	„	42·1956	705·41	3·5180	0·089866
5	29. „	262·1	16·1	50·2	47·4	41·6	„	42·2001	724·88	3·6173	0·089911
6	31. „	250·2	17·2	53·8	50·6	41·6	„	42·2033	743·45	3·7080	0·089856
7	1. Juni	264·5	18·4	49·4	46·3	41·6	„	42·1990	721·94	3·6026	0·089912
8	2. „	252·8	18·8	53·0	49·6	41·6	„	42·2023	739·53	3·6890	0·089872
Vierte Reihe:											
1	19. Okt.	282·7	21·6	43·9	40·7	41·6	„	42·1934	704·43	3·5171	[0·089972]
2	23. „	249·9	21·0	53·8	50·0	41·6	„	42·2027	742·83	3·7057	0·089877
3	25. „	253·0	22·3	52·9	48·9	41·6	„	42·2016	740·66	3·6944	0·089867
4	31. „	254·8	19·6	52·4	48·9	41·6	„	42·2016	740·84	3·6973	0·089916
5	2. Nov.	251·2	21·5	53·4	49·5	41·6	„	42·2007	738·33	3·6790	[0·089777]
6	4. „	236·5	22·5	57·8	53·4	41·6	„	42·2046	743·51	3·7080	0·089846

Vergrössert man das Mittel um $1/_{30000}$[1]), so hat man

Reihe III: $D_h = 0{\cdot}089886\,g \pm 0{\cdot}0000049$,

Reihe IV: $D_h = 0{\cdot}089880\,g + 0{\cdot}0000088$.

[1]) Siehe Fussnote, Seite 99.

war der Beweis dafür nicht so stichhaltig, dass der Versuch sofort aufgegeben wurde.

Erst nachdem fünf Versuche gemacht worden waren, hatte man sich die zweckmässigste Ausführung der Versuche angeeignet. Zahlreiche Zwischenfälle kamen vor, doch brauchen sie wohl nicht einzeln angeführt zu werden. Die Beobachtungen sind angegeben, doch sind sie nicht zum endgültigen Mittel mitverwandt worden.

26. Wasserstoff nach neuer Methode. Zweiter Apparat.

Die Bestimmungen der dritten Reihe wurden sofort gemacht, nachdem der Apparat zusammengesetzt und die einleitenden Versuche beendet waren; der Apparat war vollständig in Ordnung. Die Hähne zeigten selbst bei etwas andauernder Prüfung keine Undichtigkeit. Nach einer Abwesenheit während des Sommers zeigten sich jedoch Störungen, deren wahre Ursache nicht sogleich entdeckt werden konnte. Es trat Undichtigkeit ein, manchmal langsam, dann wieder sehr schnell oder wechselnd, so dass viele Versuche in verschiedenen Stadien aufgegeben werden mussten. Da eine frische Einschmierung der Hähne nicht viel half, wurden sie mit Gummikapseln umgeben, die Glycerin enthielten. Dies verhinderte die Undichtigkeit so lange, bis die Ergebnisse der vierten Reihe gewonnen waren, dann wurde jedoch die Undichtigkeit derart, dass die Pumpe manchmal anstatt eines Vakuums von ein Millionstel eins von ein oder zwei Tausendstel bewirkte. Der Apparat wurde auseinander genommen und durch einen andern ersetzt, der gegen Undichtigkeit sicher sein sollte; etwas später wurde die Ursache jener Schwierigkeit ergründet. Der Riss in dem Schlüssel des Hahnes verursachte die geringe Undichtigkeit; die Gummikapseln mit Glycerin lockerten durch fortgesetzten Druck allmählich den Schlüssel des Hahnes, wodurch Glycerin, dann Wasser und schliesslich Luft zugelassen wurde; daher die grössere und wechselnde Undichtigkeit.

27. Wasserstoff nach neuer Methode. Zweiter Apparat. Kapazität der Ballons.

Wie man gesehen haben wird, wurden die Hähne der drei Ballons (Fig. 23) nur während der Kapazitätsmessung der Verbindungsröhren benutzt. Die zur Pumpe führenden Hähne konnten leicht, wenn der Durchgang unterbrochen werden sollte, durch eine U-förmige mit Quecksilber gefüllte Röhre, und die Hähne der Ballons durch Stopfen aus schmelzbarem Metall ersetzt werden.

Es wurden daher drei Ballons hergestellt, wie Fig. 28 sie zeigt. Bei *m n* schlossen schmelzbare Metallstopfen die Röhren, die die Ballons mit dem übrigen Apparat verbanden. Ehe diese Röhren angebracht und ehe die Hälse der Ballons ausgezogen waren, wurde jeder Ballon erst in Luft und dann in Wasser gewogen; hieraus konnte der feste Inhalt des Ballons, oder besser das spezifische Gewicht des Glases des betreffenden Ballons berechnet werden. Danach erhielten die Ballons die in der Figur gezeigte Form — doch war die wagerechte Röhre nur einige Centimeter lang — und wurden dann wieder in Luft und in Wasser gewogen, um ihr äusseres Volum zu bestimmen, genau so wie bei den für Sauerstoff benutzten Ballons. Nachdem diese Wägung bei einer andern Temperatur wiederholt worden war, hielt man die Kapazitäten der Ballons für genügend gut bestimmt.

Die Tabelle giebt die Versuchsdaten mit den bezüglichen Kapazitäten. Die Gewichtsangaben sind in Bezug auf die durch die gewogenen Gegenstände und die verwendeten Gewichte verdrängte Luft korrigiert; die Temperaturen entsprachen der wahren Skala eines Quecksilberthermometers aus Jenaer Normalglas.

Ballon		Gewicht in der Luft	Verlust im Wasser	Temperatur	Kapazität
		Gramm	Gramm	Grad	ccm
A.			9169·2	0·32	9170·2
			9164·9	16·10	9170·3
			9165·2	15·50	9169·9
B.			18575·4	0·31	18577·3
			18566·4	16·05	18577·2
C.			16968·9	0·26	16970·7
			16961·1	16·00	16970·9
A.		922·79	372·24	19·0	372·6
		923·23	372·36	17·3	372·6
	Geschlossen	933·29	Berechnetes Volum		376·9
B.		1295·93	522·80	19·0	523·3
		1295·93	522·90	17·3	523·3
	Geschlossen	1303·95	Berechnetes Volum		526·5
C.		1368·41	551·92	19·1	552·5
		1368·41	552·02	17·4	552·4
	Geschlossen	1377·11	Berechnetes Volum		556·0

Aus den obigen Bestimmungen des äusseren Volums und festen Inhalts jedes Ballons erhalten wir folgende Kapazitäten:

Kapazität von A.	8793·2 ccm
„ „ B.	18050·7
„ „ C.	16414·8
Summe	43258·7

Dieser Wert sollte für die Versuche (über einen andern Gegenstand) nach dem 18. Januar benutzt werden. Während der Versuche dieser Reihe waren jedoch durch ein kleines Missgeschick 18 g Quecksilber in den Ballon A gekommen. Das Volum, das daher von der Kapazität der Ballons abzuziehen war, war 1·3 ccm, und die wirkliche Kapazität während der Versuche dieser Reihe war 43257·4 ccm.

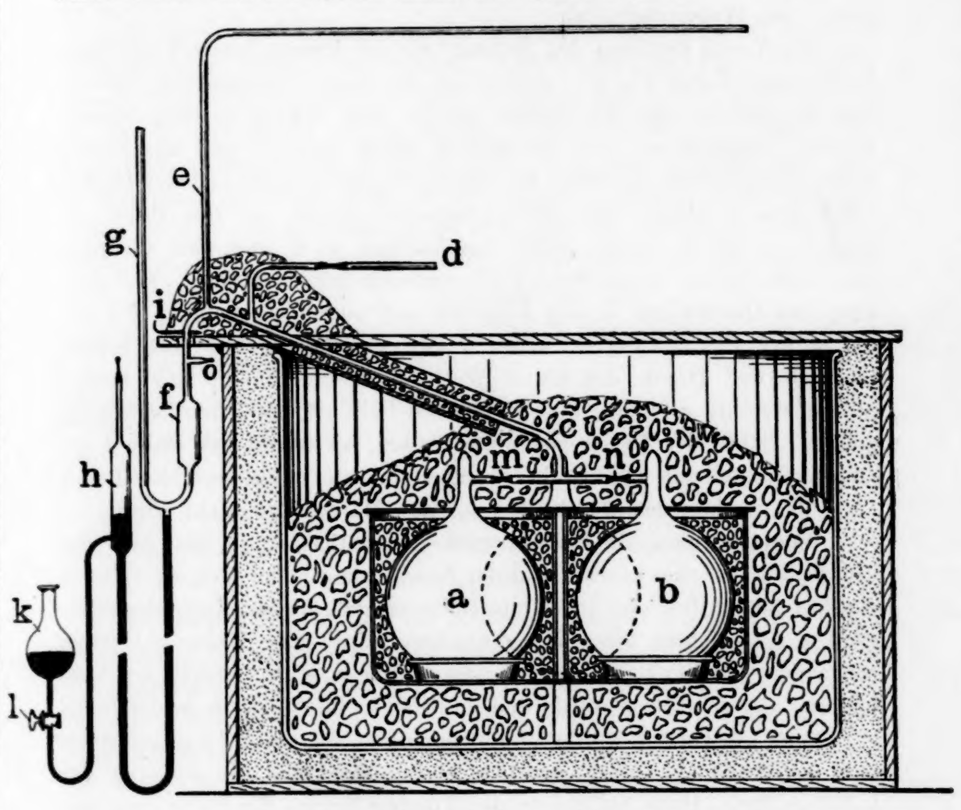


Fig. 28.

Zweiter Apparat zur Aufnahme von Wasserstoff und zum Messen seines Volums und Druckes bei konstanter Temperatur: Ballons ohne Hähne.

28. Wasserstoff nach neuer Methode. Zweiter Apparat. Verbindung der Ballons mit Pumpe und Barometer.

Die Ballons A, B und C standen in Cylindern, die sie vor der Berührung mit den grossen Eisstücken schützen sollten, und waren mit feingestossenem Eis umgeben, wie Fig. 28 es zeigt. Die Röhre *c* führte zu dem oberen Rand des Behälters, wo sie sich mit dem bei *fgh*

gezeichneten Quecksilberventil vereinigte, das zwischen die Ballons und die Pumpe eingeschaltet wurde. Bei *i* befand sich eine Marke. Bei den Druckmessungen des Wasserstoffes in den Ballons wurde der Quecksilbermeniskus in dem Ventil immer bis zu dieser Marke gebracht. Alle Röhren zwischen dieser Marke und den Ballons waren während der Messung mit Eis bedekt. Die Röhre *e* führte zum Barometer und *d* diente zur Wasserstoffzufuhr.

Das Ventil zwischen den Ballons und der Pumpe bestand aus einer U-förmigen Röhre *fg*, die vermittelst der damit verbundenen Röhren und des Hahnes mit Quecksilber gefüllt oder wieder entleert werden konnte. Nehmen wir an, die Ballons wären entleert und die Pumpe sollte abgeschlossen werden: der Hahn *l* wurde geöffnet und das Quecksilber aus *k* durch den atmosphärischen Druck in die Höhe getrieben, wobei es zuerst durch das Vakuum in *h* ging, wo alle etwa vom Quecksilber mitgeführte Luft zurückgehalten wurde. Von hier ging das Quecksilber in die U-Röhre und füllte sie beinahe bis zur Spitze der Erweiterung *f*. Wurden nun die Ballons mit Gas gefüllt, so trieb der Druck des Gases das Quecksilber in die zur Pumpe führende Röhre *g* hinauf, liess jedoch die U-Röhre bis über die Biegung gefüllt. Sollte der Druck gemessen werden, so wurde der Hahn *l* geöffnet und auf die Quecksilberoberfläche in der Flasche *k* ein Druck ausgeübt, so dass das Quecksilber bis zur Marke *i* gebracht wurde.

Wünschte man die Ballons wieder zu entleeren, so liess man das Quecksilber bis zum unteren Teil der Erweiterung fallen und die Spitze *o* wurde abgeschnitten und durch eine Röhre ersetzt, die zum Zugeschmolzenwerden eingerichtet war. Mit derselben wurde eine Bianchi-Pumpe verbunden und die Ballons auf 3 oder 4 mm entleert, wonach die Verbindung abgeschmolzen wurde und das Glas so blieb, wie es in der Figur gezeichnet ist. Danach wurde die Luftpumpe an die Flasche angeschlossen und der Hahn *l* geöffnet, und das Quecksilber liess die Biegung der U-Röhre frei. Dann vollendete die Töpler-Pumpe die Entleerung der Ballons.

29. Wasserstoff nach neuer Methode. Zweiter Apparat. Kapazität der Verbindungsröhren.

Ehe das Ventil *fg*, Fig. 28, an die Röhre *ci* geschmolzen wurde, wurde sie ein wenig unterhalb der Marke *i* abgeschmolzen und bis zu dieser Marke mit Quecksilber gefüllt. Dann wurde die Kapazität der Röhren zwischen diesem Quecksilber und den schmelzbaren Metallstopfen in der Nähe des Ballons genau so bestimmt, wie vorhin, die erhaltenen

Werte sind schon auf S. 256 gegeben. Schliesslich wurden die schmelzbaren Klappen geöffnet, *fg* angeschmolzen und der Apparat war gebrauchsfertig.

30. Wasserstoff nach neuer Methode. Zweiter Apparat. Letzter Teil des Vorgangs.

Der Rest des Vorgangs war in jeder Beziehung dem der früheren Versuchsreihen gleich. Die einzigen Unterschiede sind schon angeführt; es war ausserordentlich angenehm, mit einem Apparat zu arbeiten, der nur durch einen Bruch undicht werden konnte. Es wurden verschiedene Prüfungen angestellt, ob wirklich keine merkliche Undichtigkeit vorhanden wäre; es genügt wohl, eine derselben anzuführen. Der Apparat wurde entleert und das Vakuum mit dem McLeod-Manometer gemessen. Dann liess man den Apparat 24 Stunden ruhig stehen und mass das Vakuum wieder und zwar mit folgendem Ergebnis:

11. Dez. Entleerter Apparat; um 9 Uhr Vorm. Vakuum drei Zehnmillionstel. In Ruhe gelassen.

12. Dez. Das gemessene Vakuum seit gestern ungestört geblieben. Vakuum um 10·30 Uhr Vorm. drei Zehnmillionstel.

Es ist augenscheinlich, dass keine Undichtigkeit vorhanden war.

31. Wasserstoff nach neuer Methode. Zweiter Apparat. Bemerkungen.

Mit diesem Apparat wurden elf Bestimmungen gemacht, von denen keine durch einen Unfall mit dem Apparat verloren ging und bei welchen der wahrscheinliche Fehler in der Bestimmung der Dichte eines so leichten Gases wie Wasserstoff für einen einzigen Versuch nur ein Teil zu achttausend war. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen der dritten und vierten Reihe, wobei zu berücksichtigen ist, dass diese abhängig sind von den in Zwischenräumen von Monaten vorgenommenen verschiedenen Kalibrierungen verschiedener Apparate, lässt mich hoffen, dass sie nicht erheblich falsch sind.

Es ist schade, dass es unmöglich war, eine oder zwei weitere Bestimmungsreihen vorzunehmen, mit neuem Apparat oder mit neuer Bestimmung der schon vorhandenen Kapazität, um etwaige noch vorhandene Zweifel zu heben. Doch sind der Geduld, dem Mut, der Ausdauer und den Kräften einer einzelnen Person, die ohne Hilfe an einer anerkannt so schwierigen Sache arbeitet, Grenzen gesetzt, die schon nahezu erreicht waren.

Die Art der Reduktion war in dieser Reihe genau so wie in der vorhergehenden, nur dass für die Kapazität der Ballons und der mit ihnen verbundenen Röhren die veränderten Werte gebraucht wurden. Die Fehlerquellen sind die gleichen mit der Ausnahme, dass Undichtigkeit nur eintreten konnte, wenn bei der Herstellung der schmelzbaren Metallstopfen, die den Apparat während der Entleerung abschlossen, oder der Verbindung, durch die Wasserstoff dem Ballon zugeführt wurde, nicht sorgfältig verfahren war; dieses war leicht zu ermitteln und kam nicht vor. Die andern Fehlerquellen sind, wie ich glaube, während dieser ganzen Bestimmungsreihe vermieden worden.

32. Wasserstoff nach neuer Methode. Zweiter Apparat. Beobachtungen und Ergebnisse.

Die Beobachtungen und Ergebnisse der fünften Bestimmungsreihe sind in folgender Tabelle gegeben, die in jeder Beziehung der auf S. 264 gleich ist, welche zur Erklärung dienen kann. Die Werte für die Dichte von Wasserstoff sind für Meereshöhe im 45. Breitengrad berechnet.

Versuchs-Nr.	Datum	Quecksilbermeniskus im Barometer: mm	Temperatur	Gasvolum im Barometer: ccm	Volum auf 0° reduziert: ccm	Gasvolum in den Verbindungsröhren: ccm	Volum der Ballons: Liter	Totalvolum: Liter	Druck: mm	Gewicht des Gases: g	Wasserstoffdichte: g
1	23. November	231·9	22·9°	59·6	55·0	36·5	43·2574	43·3489	725·40	3·7164	0·089861
2	26. „	230·7	18·0	60·0	56·3	36·5	43·2574	43·3502	728·13	3·7314	0·089877
3	29. „	228·5	23·5	60·7	55·9	36·9	43·3498	43·3498	723·05	3·7048	0·089870
4	2. Dezember	240·7	19·0	57·0	53·3	36·9	43·2574	43·3472	726·42	3·7217	0·089867
5	7. „	240·6	19·8	57·0	53·1	36·5	43·2574	43·3470	728·05	3·7289	0·089839
6	9. „	231·3	20·7	59·8	53·6	36·5	43·2574	43·3495	726·36	3·7219	0·089874
7	12. „	239·5	19·5	57·4	53·6	36·5	43·2574	43·3475	725·30	3·7158	0·089864
8	14. „	237·3	22·7	58·0	53·5	36·5	43·2574	43·3474	727·71	3·7290	0·089883
9	18. „	234·7	22·9	58·8	54·3	36·5	43·2574	43·3482	722·54	3·7004	0·089830
10	21. „	261·7	22·1	50·7	46·9	36·5	43·2574	43·3408	722·93	3·7037	0·089877
11	27. „	240·6	19·3	57·0	53·2	36·5	43·2574	43·3471	721·90	3·6979	0·089851

Vergrössert man das Mittel um $^1/_{30000}$[1]), so erhält man

$$D_h = 0{\cdot}089866 \pm 0{\cdot}0000034.$$

33. Wasserstoff. Endergebnis für seine Dichte.

Die Ergebnisse der fünf Bestimmungsreihen über die Dichte von Wasserstoff bei normaler Temperatur und normalem Druck für Meereshöhe im 45. Breitengrad sind:

---

[1]) Siehe Fussnote, Seite 99.

Reihe I. $D_h = 0{\cdot}089938$ g
„ II. $D_h = 0{\cdot}089970$ g
„ III. $D_h = 0{\cdot}089886 \pm 0{\cdot}0000049$ g
„ IV. $D_h = 0{\cdot}089880 \pm 0{\cdot}0000088$ g
„ V. $D_h = 0{\cdot}089866 \pm 0{\cdot}0000034$ g.

Die Ergebnisse der ersten und zweiten Reihe sind, vermutlich, durch irgend eine konstante Fehlerquelle beeinflusst. Es ist anzunehmen, dass der Eintritt von Quecksilberdampf in die Ballons, in denen der Wasserstoff gewogen wurde, dies bewirkt hat. Die übrigen Bestimmungsreihen sind wenigstens von dieser Fehlerquelle frei; bis weiteres Licht in die Sache gebracht wird, ergeben sie die besten Werte für die Dichte von Wasserstoff, die ich erhalten kann. Es liegt kein Grund vor, ein Ergebnis dem andern vorzuziehen,

$$D_h = 0{\cdot}089873 \text{ g} \pm 0{\cdot}0000027 \text{ g}.$$

(Schluss folgt.)

Einige Bemerkungen über den Endpunkt der Silbertitrierung nach Gay-Lussac.

Von

C. Hoitsema.

§ 1. Der „wechselseitige Niederschlag" und der „neutrale Punkt".

Bei der Gay-Lussacschen Silberprobiermethode mit Kochsalzlösung, der „genauesten aller massanalytischen Methoden", zeigte sich eine besondere für die Genauigkeit nachteilige Eigentümlichkeit, welche von Gay-Lussac gelegentlich bemerkt, von G. J. Mulder[1]) mehr ins einzelne beschrieben wurde: Wenn eine gewisse Quantität in Wasser gelöstes $AgNO_3$ von einer mit derselben äquivalenten Menge $NaCl$ umgesetzt wird, und der entstandene $AgCl$-Niederschlag sich abgesetzt hat, so verursacht in der überstehenden Flüssigkeit sowohl $AgNO_3$- wie auch $NaCl$-Lösung noch eine Trübung. Es ergaben die Mulderschen Untersuchungen, dass man immer bei der genannten Ag-Titrierung einen geringen Fehler machte, welcher in geeigneter Weise umgangen werden konnte, so dass diese Methode für die Bestimmung von Silber auf nassem Wege in den meisten Münzstätten in Gebrauch geblieben ist.

Ausserdem versuchte der genannte Forscher eine Erklärung für diese Erscheinung zu geben, wobei er zu Resultaten kam, welche der Natur der Sache nach mit den jetzt herrschenden Meinungen über Lösungen nicht mehr in Übereinstimmung sind. An der Hand dieser letzteren soll darum die genannte Erscheinung näher geprüft werden.

Die Sache verhält sich wie folgt: Zu einer $AgNO_3$-Lösung (in welcher 1 g Silber in einem Volum von 100 ccm) werde normale[2]) Kochsalzlösung hinzugesetzt, so lange bis absolut keine Trübung mehr wahr-

[1]) Scheik. Verhandelingen en Onderzoekingen I, 1 und II, 105 (deutsche Übersetzung von Grimm, 1859).

[2]) Unter normaler Salzlösung versteht man schon vom Anfang an bei der Anwendung dieser Methode eine Lösung von $NaCl$, welche in 100 ccm bei 15° eine mit 1 g Ag äquivalente Quantität $NaCl$ enthält. Ausserdem wird eine decime Salzlösung angewendet, aus der ersteren erhalten durch Verdünnung von einem Teile der Lösung mit 9 Teilen Wasser. Hiermit übereinstimmende Lösungen von $AgNO_3$ als normale und decime Silberlösung.

zunehmen ist, mit der Einschränkung, dass zuletzt nicht von der normalen, sondern von der decimen *NaCl*-Lösung beigetropft wird. In der abgeklärten Flüssigkeit erhält man, wenn jetzt decime Silberlösung in Tropfen zugefügt wird, wieder eine jedoch in Stärke fortwährend abnehmende Trübung, und zwar braucht man bei einer Temperatur von 15—17° hierzu 20 Tropfen [1]) (ein Tropfen aus dem Mulderschen Tropfapparat = $^1/_{20}$ ccm). Hierauf giebt die decime Salzlösung wieder dieselbe Erscheinung, auch wieder 20 Tropfen etc.

Mulder nannte dies den „wechselseitigen Niederschlag". Wenn nur 10 Tropfen decime Lösung statt 20 zugeführt wurden, so war die Lösung „auf dem Punkte der Neutralität" imstande, sowohl mit $AgNO_3$- als mit *NaCl*-Lösung Präzipitate und zwar gleich starke zu geben.

Dieser neutrale Punkt ist nun der Punkt, der eigentlich das Ende der Titrierung anzeigt. Zu diesem Schlusse gelangte Mulder durch seine folgende Erklärung der Erscheinung: In dem neutralen Punkte, d. h. wenn genau äquivalente Mengen $AgNO_3$ und $NaCl$ in Lösung zusammengebracht sind, verursachen ebensowohl $AgNO_3$ wie auch $NaCl$ einen Niederschlag von $AgCl$, und es sind daher sowohl $NaCl$ wie auch $AgNO_3$ notwendig in der Lösung enthalten. Dies kann jedoch ebenso gut „gedeutet" werden durch die Löslichkeit von $AgCl$ in einer Lösung von $NaNO_3$. Wenn er deshalb in dem soeben angeführten Ziffernbeispiele vorher absichtlich noch $NaNO_3$ hinzufügte, dann musste mehr $AgCl$ sich lösen können und mehr $AgNO_3$- oder *NaCl*-Tropfen waren erforderlich, um vom neutralen Punkte an noch Niederschläge zu ergeben. Während er also auch bei dem angeführten Versuche zu diesem Zwecke nur 10 Tropfen decime Lösung hinzufügen musste (die Reaktion gab die Anwesenheit von 0·787 g $NaNO_3$), waren dagegen, wenn noch überdies 2 g $NaNO_3$ zugefügt worden waren, und die Flüssigkeit also von diesem Salze jetzt 2·787 g enthielt (in demselben Flüssigkeitsvolum), 19 Tropfen erforderlich; ein ganz anderes Verhältnis also, wiewohl man nach der Mulderschen Ansicht eine mit der anwesenden Menge $NaNO_3$ proportionale Tropfenzahl [2]) hätte erwarten können.

Es würde hierin noch die Meinung eingeschlossen sein, wie sie ohne experimentellen Beweis von Mulder irrtümlich vertreten wurde, dass jeder hinzugefügte Tropfen der decimen Lösung von $NaCl$ oder $AgNO_3$ eine seinem Gehalt proportionale Quantität $AgCl$ ausfallen macht.

---

[1]) Diese Ziffern aus Mulder entnommen.

[2]) Diese Proportionalität fand Mulder, falls alle Quantitäten der angegebenen Beobachtung verdreifacht wurden (auch das Volum!).

Die für die Genauigkeit der Analyse wichtigste Frage, ob der neutrale Punkt als Endpunkt der Titrierung aufzufassen ist, wird auch jetzt wieder bejahend beantwortet werden; wiewohl wir die Auffassung der Erscheinung selbst auf andere Weise einkleiden und zu diesem Zwecke von der Theorie der elektrolytischen Dissociation, illustriert durch einige kleine Berechnungen, Anwendung machen werden.

§ 2. Erklärung der Erscheinung.

Wenn die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen in Wasser gelöstes $AgNO_3$ und $NaCl$ stattgefunden hat, so bleibt $NaNO_3$ in der Lösung zu einem gewissen Grade in Na- und NO_3-Ionen getrennt, indem $AgCl$ sich absetzt. Diese letztgenannte Verbindung ist, wiewohl nur äusserst wenig, doch merklich in Wasser löslich, und man kann ruhig bei der äusserst geringen Konzentration eine vollkommene Trennung in Ag- und Cl-Ionen annehmen. Sowohl durch Hinzufügung von $AgNO_3$-, wie auch von $NaCl$-Lösungen vermehren wir in der besprochenen Lösung des $AgCl$ die Menge des Ag- oder des Cl-Ions; der Einfluss, welcher hierdurch auf die Löslichkeit von $AgCl$ ausgeübt wird, wird abgeleitet werden können mit Hilfe der in den letzten Jahren eingeführten und mehrfach besprochenen und verifizierten Gesetzmässigkeiten (man sehe u. m. Arbeiten von Arrhenius, Nernst, Noyes u. a. in dieser Zeitschr.).

Kurz gefasst: in einer gesättigten $AgCl$-Lösung herrscht ein zweifaches Gleichgewicht, das eine zwischen festem $AgCl$ und gelöstem, nichtionisiertem $AgCl$; das andere zwischen nicht-ionisiertem $AgCl$ und den Ionen Ag und Cl. Auf beide Gleichgewichte sei das Massenwirkungsgesetz angewendet: 1. das ungelöste $AgCl$ hat eine unveränderliche „aktive Masse", und daher ist auch die Konzentration des nicht ionisierten, gelösten $AgCl$ unveränderlich; 2. infolgedessen ist auch das Produkt der Konzentrationen der Ag- und Cl-Ionen ein konstantes. Eine Zunahme einer dieser Konzentrationen muss eine Abnahme der anderen zur Folge haben, mit anderen Worten: $AgCl$ präzipitiert aus der Lösung. Dies tritt also beim Hinzufügen von $AgNO_3$- oder $NaCl$-Lösung ein.

In[1]) einem Flüssigkeitsvolum von 100 ccm, aus welchem $AgCl$ als

[1]) Ich nehme hier 100 ccm, um in Übereinstimmung zu bleiben mit den Beobachtungen, welche ich zu verwenden denke. Für die folgenden Berechnungen ist es viel einfacher nicht „normal" und „decime" Salz- oder Silberlösung zu gebrauchen, sondern Lösungen von $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ g-Mol pro Liter, hier $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-normal genannt. Der Unterschied mit den praktischen Lösungen ist nur gering:

Eine „normale" Silberlösung (erste Bedeutung) enthält 10 g Silber per Liter
„ $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$-Lösung (zweite „) „ 10·8 g „ „ „
Dasselbe Verhältnis ist zwischen „decime" und $^1/_{100}$-norm. Lösung.

Produkt der Einwirkung von $NaCl$ auf $AgNO_3$ präzipitiert gedacht werden kann, mögen noch A Millimol $AgCl$ gelöst sein. Das konstante Produkt der Ag- und Cl-Ionen ist also $P = A^2$. Wird jetzt eine $^1/_{100}$-norm. Lösung von $NaCl$[1]) hineingetropft, von welcher ein Tropfen ($^1/_{20}$ ccm) $5 \cdot 10^{-4}$ Millimol enthält, so bleibt das Produkt P nur konstant, wenn sich nach jedem hinzugefügten Tropfen eine gewisse Quantität $AgCl$ niederschlägt, und zwar eine Quantität x zu berechnen aus

$$(A + 5n.10^{-4} - x)(A - x) = A^2,$$

wo n die Zahl der angewandten Tropfen. (Was bis jetzt von Chlorüren des Ag und der Alkalien gesagt wurde, ist ebenso auf Bromüre und Jodüre anwendbar.)

Erläutern wir dies noch mit der schon angeführten Mulderschen Angabe, wo bei 15—17° zu einer Lösung von $AgCl$ in $NaNO_3$ mit einem Volum von 100 ccm noch 5 mal zwei Tropfen decime $NaCl$ hinzugefügt werden konnten, bis der Niederschlag nicht mehr entstand. Nehmen wir als die Menge gelösten $AgCl$ in 100 ccm den Wert 250.10^{-5} Millimol (und diese Annahme ist erlaubt, wie sich gleich herausstellen wird), so muss jedesmal nach dem Zutropfen, nachdem zuerst äquivalente Mengen $AgNO_3$ und $NaCl$ zusammengebracht waren, in der Lösung sich befinden oder präzipitiert sein:

Zahl der Tropfen	Milligrammion $Ag \times 10^{-5}$	Milligrammion $Cl \times 10^{-5}$	Präzipitiertes $AgCl$
0	250	250	—
1	226	276	24
2	205	305	45
8	120	520	130
10	104	604	146

Die Absonderung des $AgCl$ wird fortwährend geringer, die letzte welche noch wahrnehmbar, war ein Niederschlag von 16.10^{-5} Millimol $AgCl$. Nach diesen 10 Tropfen $NaCl$ kann jetzt durch Eintropfen von decimer Silberlösung die Zahl der Ag-Ionen wiederum vermehrt werden und muss die Konzentration der Cl-Ionen abnehmen, d. h. aufs neue $AgCl$ präzipitieren. Fortwährend findet also Änderung der Zahl der gelösten Ag- und Cl-Ionen und des $AgCl$-Niederschlages statt:

0	104	604	—
2	120	520	84
8	205	305	299
10	250	250	354

[1]) Total ionisiert angenommen.

Jetzt ist die Lösung wieder die ursprüngliche geworden; 500.10^{-5} Millimol (146 + 304) $AgCl$ sind zu dem Niederschlag gekommen als einzige Änderung. Wenn nun weitere 10 Tropfen decime Silberlösung eingebracht werden, gehen wir ebensoweit auf der anderen Seite über den neutralen Punkt hinaus, und es sind nach den 20 $AgNO_3$-Tropfen (in 10^{-5} Milligrammionen ausgedrückt) an Ag-Ionen 604 und Cl-Ionen 104 noch in der Lösung.

Wenn auf die besprochenen Umstände nicht geachtet wird (wie von Gay-Lussac) und mit $NaCl$ ganz zu Ende titriert wird, dann sind die 10 letzten Tropfen decimer Lösung im Übermass zugefügt, durch welche eine Vermehrung des Präzipitats von $(250-104)\,10^{-5}$ Millimol verursacht wurde, also etwa 0·15 mg Ag. Es wurde jedoch, vor Mulders Zeit, für die 10 Tropfen $10.50.10^{-5}$ Millimol = $^1/_2$ mg Ag berechnet.

Die auf den neutralen Punkt berechnete Quantität der $NaCl$-Lösung ist dagegen vollkommen äquivalent mit dem gelösten Ag-Salz, wie schon Mulder feststellte.

§ 3. Löslichkeit von $AgCl$, $AgBr$, AgJ. Berechnung der Empfindlichkeit der Reaktion.

Bei den erläuternden Berechnungen der vorigen Seiten galt 250.10^{-5} Millimol als Ziffer der Löslichkeit von $AgCl$ in 100 ccm Wasser (Zimmertemperatur). Es ist dies einigermassen unsicher, weil der Fall sich hier ereignet, dass $AgCl$ (auch $AgBr$) in verschiedenen Zuständen auftreten kann, deren jedem eine eigene Löslichkeit zukommt. Diese Modifikationen können sich teilweise ineinander umwandeln, wenn sie in Wasser verteilt vorkommen, und man kann also in jenem Falle eine allmähliche Löslichkeitsänderung beobachten. Die Löslichkeit von $AgCl$ bei gewöhnlicher Temperatur z. B. kann so, nach Bestimmungen von Stas, dessen ausführlichen, genauen Untersuchungen[1]) wir grösstenteils unsere Kenntnis auf diesem Gebiete verdanken, von $\pm$ 0·14 Millimol per Liter bis zu 0 wenigstens bis zu einem nicht zu bestimmendem Gehalt abnehmen.

Auf ganz anderem Wege sind Angaben erhalten worden für die Löslichkeit von $AgCl$, $AgBr$, AgJ fast gleichzeitig von Holleman[2]) und von Kohlrausch und Rose[3]) mittels Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, sowie von Goodwin[4]) auf elektrometrischem Wege. Die

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (4) **25**, 22 (1872); (5) **3**, 145. 289 (1874).
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 125 (1893). [3]) Diese Zeitschr. **12**, 234 (1893).
[4]) Diese Zeitschr. **13**, 577 (1894).

Präparate von Holleman wurden erhalten durch Präzipitieren, Filtrieren, mehrmaliges Auswaschen, und durch diese Manipulationen nehmen sie nicht den käsigen, sondern den pulvrigen Zustand an. Wiewohl nicht erwähnt, wird dies sehr wahrscheinlich auch bei Kohlrausch und Rose der Fall gewesen sein. Zu den elektrometrischen Bestimmungen wurden *Ag*-Elektroden elektrolytisch mit Halogensilber bedeckt, die Verbindung also in äusserst fein zerteiltem Zustande erhalten.

Die Resultate dieser Bestimmungen waren die folgenden (Millimolen per Liter).

	Leitfähigkeitsmethode	Elektrometrische Methode
AgCl	0·0097 bei 13·8° } Holleman	0·0125 bei 25° Goodwin
	0·0181 „ 26·5° } Holleman	
	0·0117 „ 18° Kohlrausch und Rose	
AgBr	0·0027 bei 20·2° } Holleman	0·00066 bei 25° Goodwin
	0·0069 „ 38·4° } Holleman	
	0·002 „ 18° Kohlrausch und Rose	
AgJ	0·0040 bei 28·4° } Holleman	0·0000097 bei 25° Goodwin
	0·0101 „ 40·4° } Holleman	
	0·0006 „ 18° Kohlrausch und Rose	

Die Übereinstimmung für *AgCl* ist sehr genügend bei diesen Methoden, bei *AgBr* ist eine erhebliche Abweichung vorhanden, welche bei *AgJ* sehr ansehnliche Dimension annimmt. Nach Goodwins Erklärungen dieser Unterschiede (a. a. O. S. 646) soll man seine Werte für die äusserst wenig löslichen Verbindungen *AgBr* und *AgJ* als die am meisten wahrscheinlichen betrachten.

Für käsiges *AgCl*, das allmählich durch Berührung mit Wasser die Pulverform angenommen hatte, fand Stas bei gewöhnlicher Temperatur, wie unten noch näher angedeutet, eine bis auf 0·0250 Millimol per Liter gesunkene Löslichkeit; die dabei anwesende feste Phase, abgesondert und abermals mit reinem Wasser geschüttelt, gab an dasselbe nichts mehr ab, als einer Löslichkeit von 0·0050 Millimol per Liter entsprach. Die indirekt gefundenen Werte fallen zwischen die zwei hier genannten.

Welche Modifikation des *AgCl* auch als feste Phase auftritt, ihre gesättigte Lösung wird von Chlorür- oder *Ag*-Salz-Lösung präzipitiert; allein je grösser die Löslichkeit, um so mehr kann von der anderen Lösung hinzugefügt werden, bis die Trübung ausbleibt. Es erhellt dies deutlich aus den Stasschen Untersuchungen: Wasser mit käsigem *AgCl*

gesättigt, braucht merklich mehr $AgNO_3$- oder Chlorür-Lösung, als wenn nach einigen Tagen der Umsatz zu pulverförmigem $AgCl$ eingetreten ist. Indessen kann man doch noch in vielen Fällen untersuchen, welche die untere Grenze für die Wahrnehmbarkeit einer $AgCl$-Trübung ist, und zwar da, wo angegeben ist, wieviel Ag-Salz- oder Chlorür-Lösung erforderlich ist, bis keine Trübung mehr entsteht, wenn zugleich der $AgCl$-Gehalt der untersuchten Lösung gefunden werden kann [1]).

Man kann aus den von Stas mitgeteilten Angaben folgende Beziehungen ableiten:

Eine gesättigte Lösung von käsigem $AgCl$ (a. a. O. S. 65) enthielt (berechnet) 1500.10^{-5} Millimol $AgCl$ in 100 ccm. Ein Niederschlag entstand so lange, bis 63 Tropfen decime $AgNO_3$-Lösung oder 61 Tropfen NH_4Cl-Lösung zugefügt waren, gegen das Ende je drei Tropfen. Im Mittel 62. Wir wollen annehmen, dass 2 Tropfen zuviel beigefügt wurden; wieviel präzipitierte zwischen dem 57. und 60. Tropfen? Für die Berechnung ist die oben gegebene Formel anzuwenden. Es sind noch in Lösung:

nach	0	Tropfen	1500.10^{-5}	Milligrammion	Ag	und	1500.10^{-5}	Milligrammion Cl
„	57	„	644.10^{-5}	„	„	„	3494.10^{-5}	„ „
„	60	„	621.10^{-5}	„	„	„	3621.10^{-5}	„ „

Die letzte und schwächste Trübung war also verursacht von 23.10^{-5} Millimol $AgCl$ in 100 ccm.

An einem andern Ort (a. a. O. S. 67), wo in 100 ccm noch 1257.10^{-5} Millimol [2]) gelöst vorkamen, konnte noch durch 52 Tropfen decime $AgNO_3$- oder NH_4Cl-Lösung ein Niederschlag entstehen. Letzte Trübung zwischen dem 47. und 50. Tropfen. In der Lösung

nach	0	Tropfen	1257.10^{-5}	Milligrammion	Ag	und	1257.10^{-5}	Milligrammion Cl
„	47	„	546.10^{-5}	„	„	„	2896.10^{-5}	„ „
„	50	„	523.10^{-5}	„	„	„	3023.10^{-5}	„ „

Eine letzte Trübung von 23.10^{-5} Millimol $AgCl$ in 100 ccm.

---

[1]) Stas giebt keine direkte Bestimmung dieser Löslichkeit; aus einer Lösung in Wasser wird $AgCl$ durch eine angegebene Menge Ag- oder Cl-Verbindung niedergeschlagen und dieses Präzipitat abgesondert und gewogen; es ist dies darum noch nicht die ganze gelöste Menge. Diese ist zu berechnen mit Hilfe der Formel auf Seite 275, in welcher A jetzt die unbekannte Löslichkeit und x die angegebene Menge niedergeschlagenes $AgCl$. So hat Stas (a. a. O. S. 65) durch Hinzufügen von 80 Tropfen decimer Lösung bei 100 ccm einer gesättigten Lösung von käsigem $AgCl$ einen Niederschlag von 1000.10^{-5} Millimol $AgCl$ erhalten. Auf die angegebene Weise lässt sich aus diesem Versuch eine Löslichkeit von 1500.10^{-5} Millimol $AgCl$ in 100 ccm berechnen.

[2]) berechnet wie oben.

Eine Lösung von pulverförmigem $AgCl$ in Wasser enthielt, nachdem die abnehmende Löslichkeit konstant geworden war (a. a. O. S. 74) in 100 ccm 253.10^{-5} Millimol $AgCl$[1]). Das Gelöste wurde niedergeschlagen durch 16 Tropfen decime Lösung (18°). Wir nehmen als letzte Trübung die zwischen dem 11. und 14. Tropfen; in der Lösung war

nach 0	Tropfen	253.10^{-5}	Milligrammion Ag	und	253.10^{-5}	Milligrammion Cl
„ 11	„	101.10^{-5}	„ „	„	651.10^{-5}	„ „
„ 14	„	82.10^{-5}	„ „	„	782.10^{-5}	„ „

Zwischen dem 11. und 14. Tropfen also ein Niederschlag von 19.10^{-5} Millimol Ag in 100 ccm.

Auch noch aus anderen Mitteilungen ist es möglich abzuleiten, wie gross die geringste noch wahrnehmbare Menge von in Wasser suspendiertem $AgCl$ ist. Stas fand (a. a. O. S. 151), dass 100 ccm Lösung von käsigem $AgCl$ (berechnete Löslichkeit höchstens 1500.10^{-5} Millimol per 100 ccm) mit 1 ccm (20 Tropfen) decime Ag-Lösung ein stärkeres Präzipitat gaben als 100 ccm derselben Lösung mit 0·95 ccm (19 Tropfen) decime NH_4Cl-Lösung. Jener zwanzigste Tropfen machte die Trübung deutlicher. Und so ist es sicher, dass, wenn zuerst 19 Tropfen zugefügt waren, nach dem Filtrieren ein neuer Tropfen eine sichtbare Änderung ergeben wird. Den grössten Wert für die Löslichkeit annehmend, finden wir in der Lösung

nach 0	Tropfen	1500.10^{-5}	Milligrammion Ag	und	1500.10^{-5}	Milligrammion Cl
„ 19	„	1098.10^{-5}	„ „	„	2048.10^{-5}	„ „
„ 20	„	1081.10^{-5}	„ „	„	2081.10^{-5}	„ „

In 100 ccm ist also eine Trübung von $AgCl < 17.10^{-5}$ Millimol sichtbar.

Ausser den Stasschen Untersuchungen können auch die Mulderschen ein einziges Mal etwas zu dieser Frage beitragen. Wir sahen schon (S. 275), wie in einem Falle 10 Tropfen decime Salz- oder Silberlösung erforderlich waren, um eine Trübung zu bewirken. Da beim Schüttelverfahren das ursprünglich käsige $AgCl$ pulverförmig wird und für die Temperaturen, wie sie ungefähr auch bei der Mulderschen Bestimmung herrscht, die oben berechnete Löslichkeit von 253.10^{-5} Millimol in 100 ccm gilt, so nehmen wir diesen Wert als Ausgangspunkt und berechnen so, dass die letzte Trübung durch 16.10^{-5} Millimol $AgCl$ bewirkt wird.

Die verschiedenen so berechneten Werte stimmen sehr befriedigend überein (23, 23, 19, < 14, 16); die schwächste Trübung von $AgCl$ wird also noch verursacht werden können durch $15-25.10^{-5}$ Millimol in 100 ccm Lösung oder durch 1 Teil $AgCl$ auf 3—5 Millionen Teile

[1]) Berechnet wie umstehend.

Wasser[1]); es erfolgt hieraus, dass Chlorsilber bezüglich seiner Wahrnehmbarkeit im Wasser in äusserst minimaler Quantität gewiss mit den stärksten Farbstoffen wetteifern kann[2]).

§ 4. Warum *AgBr* und *AgJ* die Erscheinung nicht geben.

Der „wechselseitige Niederschlag" tritt nur auf, wenn *Ag*-Salz-Lösung mit einem Chlorid präzipitiert wird. Stas war der erste, der hervorhob, dass man diese Schwierigkeit leicht umgehen kann[3]), indem man keine *Cl*-Verbindung, sondern eine *Br*-Verbindung zum Präzipitieren anwendet; später breitet er dies noch aus und giebt an, dass sowohl Bromüre wie Jodüre, *HBr* oder *HJ*, die oben besprochene eigentümliche Wirkung nicht zeigen.

Untersuchen wir jetzt auf gleichartige Weise, was sich noch nach der Fällung einer sehr verdünnten *Ag*-Salz-Lösung mit einer *Br*- oder *J*-Verbindung in gelöstem Zustande befindet, dann wird sogleich dieser Unterschied erklärt.

Als Löslichkeitswerte von *AgBr* und *AgJ* nehmen wir, aus schon mitgeteiltem Grunde, die Werte von Goodwin. Direkte Bestimmungen der allzu niedrigen Werte giebt es nicht, jedoch kann man bei Stas (a. a. O. S. 293) finden, dass bei gewöhnlicher Temperatur in einem Teil Wasser 10^{-7} *Ag* als *AgBr* noch nicht löslich ist. *AgBr* hat also eine Löslichkeit $<$ 0·001 Millimol per Liter. Goodwin giebt 0·00066 bei 25°.

Auch hat Stas die Relation bestimmt zwischen den Mengen *AgCl* und *AgBr*, welche in äusserster Verdünnung die gleiche Trübung verursachten; diese Mengen waren äquivalent. Hierauf gestützt, dürfen wir also auch bei *AgBr* als die untere Grenze der in Wasser wahrnehmbaren Quantitäten $15-25.10^{-5}$ Millimol in 100 ccm betrachten.

Nehmen wir nun wieder an, es werde aus 100 ccm Flüssigkeit das anwesende *Ag*-Salz durch *NaBr* oder *NaJ* genau niedergeschlagen; es sind jetzt $6{\cdot}6.10^{-5}$ Millimol *AgBr* oder $0{\cdot}1.10^{-5}$ Millimol *AgJ* in Lösung[4]). Die konstanten Produkte der Ionenkonzentrationen sind also $6{\cdot}6^2.10^{-10}$ in der ersten Lösung und $0{\cdot}01.10^{-10}$ in der zweiten Lösung. Wir lassen wiederum $^1/_{100}$-norm. (oder decime) *NaBr*- oder *NaJ*-Lösung zutropfen (1 Tropfen $= 50.10^{-5}$ Millomol), alsdann befinden sich in der Lösung:

---

[1]) Stas schätzt einmal die Grenze der *AgCl*-Erkennung in Wasser auf $1:10^6$.

[2]) Zum Vergleich: Grenzen von einigen der empfindlichsten Reaktionen: HNO_2, mit Diamidobenzoësäure $1:5.10^6$; mit Metadiamidobenzol $1:10^7$; *HCN*, Reaktion mit *Cu*-Salz und Guajaktinktur $1:3.10^6$; Gunningsche Acetonreaktion $1:10^7$; einige der empfindlichsten Phenolreaktionen $1:2.10^6$.

[3]) Compt. rend. **67**, 1107 (1868).

[4]) Der Unterschied zwischen Zimmertemperatur und 25° ist zu vernachlässigen.

Bei *AgBr*:

nach	0	Tropfen	$6{\cdot}6.10^{-5}$	Milligrammion *Ag*	und	$6{\cdot}6.10^{-5}$	Milligrammion *Br*
„	1	„	$0{\cdot}9.10^{-5}$	„	„ „	$50{\cdot}9.10^{-5}$	„ „
„	2	„	$0{\cdot}4.10^{-5}$	„	„ „	$100{\cdot}4.10^{-5}$	„ „

Bei *AgJ*:

nach	0	Tropfen	$0{\cdot}1.10^{-5}$	Milligrammion *Ag*	und	$0{\cdot}1.10^{-5}$	Milligrammion *J*
„	1	„	$0{\cdot}002.10^{-5}$	„	„ „	$50{\cdot}002.10^{-5}$	„ „

Da also *AgBr* und insbesondere *AgJ* eine viel geringere Löslichkeit als *AgCl* besitzt, sind die Mengen, welche aus den Lösungen jener zwei Verbindungen niedergeschlagen werden können, viel geringer. Die schon vom ersten Tropfen präzipitierte Menge Halogensilber erweist sich also als geringer als die kleinste Menge, welche sich noch gerade beobachten lässt. Dies bestätigt auch die Angabe von Stas, dass eine *Ag*-Lösung von einem Alkalibromür oder Jodür in äquivalenten (oder wenigstens in nicht merklich davon verschiedenen) Mengen niedergeschlagen wird; es ist dies die Ursache für den Ersatz des *NaCl* durch *NaBr* bei der Silbertitrierung an der Münze in Brüssel gewesen.

§ 5. Zum Schlusse möge, da wir jetzt besser als vorher über den Vorgang bei der *Ag*-Titrierung unterrichtet sind, eine Erörterung darüber erlaubt sein, worauf die von Stas mehrfach beobachtete Erscheinung beruht, dass nämlich immer drei Mole eines Silbersalzes oder eines Chlorürs oder Bromürs erforderlich sind zum Präzipitieren von einem Mole *AgCl* oder *AgBr* aus der gesättigten Lösung. Und speziell richte ich die Aufmerksamkeit hierauf, weil die vermeinte Beziehung für wichtig gehalten wird, da sie auf einen gewissen Gleichgewichtszustand zu deuten scheint.

Wir wissen dagegen jetzt, was wir in diesen Betrachtungen deutlich zu machen versuchten, dass aus einer *Ag*-Salz- oder Halogensalzlösung beim Titrieren mittels einer Halogenverbindung oder eines *Ag*-Salzes nicht das *Ag* oder Halogen total niedergeschlagen wird, sondern dass die Fällung erst beendet ist, sobald eine Hinzufügung von drei Tropfen (150.10^{-5} Millimol) *Ag*- oder Halogenverbindung in 100 ccm nicht mehr als $15—25.10^{-5}$ Millimol Halogensilber präzipitiert; es bleibt dann um so mehr in der Lösung, je nachdem der Gehalt der Lösung an Halogensilber ursprünglich grösser war. Ein erster Tropfen schlägt aus einer gesättigten Halogensilberlösung mehr nieder als ein zweiter, und so wird immer weniger von den folgenden Tropfen präzipitiert. Das vermeinte, von Stas mitgeteilte feste Verhältnis zwischen hinzugefügten und niedergeschlagenen Quantitäten kann also den hier gegebenen Ableitungen zufolge nicht bestehen.

Dies hindert nicht, dass die gedachte Relation, auf eine grosse Zahl von Tropfen bezogen, nicht sehr veränderlich zu sein braucht. Es scheint dies auch aus den Stasschen Angaben zu folgen, wiewohl doch die von ihm gefundene Beziehung 1 : 3 nicht unanfechtbar ist. Denn Stas wog nicht, was wirklich an *AgCl* oder *AgBr* in der gesättigten Lösung vorkam; er setzte voraus, dass die ganze gelöste Menge *AgCl* oder *AgBr* durch eine gewisse Menge *Ag*- oder Halogenverbindung niedergeschlagen wurde. Dieser Niederschlag war zuvor bestimmt worden mittels einer ähnlichen Methode, jedoch mit mehr *Ag*- oder Halogenverbindung; die ganze gelöste Menge braucht dies noch nicht zu sein. Vergleichen wir jetzt die drei oben angeführten und berechneten Beispiele (S. 278), so finden wir, dass (abgerundet) durch

60 Tropfen $= 3000.10^{-5}$ Millimol ein Niederschlag von 880.10^{-5} Millimol *AgCl*
50 „ $= 2500.10^{-5}$ „ „ „ „ 730.10^{-5} „ „
14 „ $= 700.10^{-5}$ „ „ „ „ 170.10^{-5} „ „

entstand. Die wirklich niedergeschlagenen Mengen verhalten sich also zu den den Niederschlag bewirkenden Mengen wie 1 : 3·4; 1 : 3·4; 1 : 4·1 statt 1 : 3.

Hier scheint die gefundene Beziehung ziemlich konstant; wenn dagegen die Grenze der geringsten noch wahrnehmbaren Quantität *AgCl* ansehnlich grösser gewesen wäre, so würde ein viel grösserer Unterschied aufgetreten sein. Die Übereinstimmung in diesem Falle ist also ziemlich zufällig und weiter nicht von Gewicht.

Breda, Chem. Laborat. d. königl. Militär-Akademie, Mai 1896.

Ueber den Einfluss des Zusatzes von Äthylalkohol auf die elektrolytische Dissociation des Wassers.

Von

Richard Löwenherz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Zweck der Untersuchung.

Bekanntlich wurden vor einiger Zeit von verschiedenen Forschern Untersuchungen über die Dissociation des Wassers veröffentlicht, und zwar stimmten die auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Zahlen verhältnismässig gut überein.

Eine sehr elegante Methode ist die von Ostwald in dieser Zeitschrift **11,** 521 (1893) angegebene Berechnung der Dissociation des Wassers aus der elektromotorischen Kraft einer Gaskette, die z. B. als Gas Wasserstoff und als Flüssigkeiten Salzsäure und Natronlauge enthalten kann.

Ostwald fand, dass die elektromotorische Kraft dieser Gaskette bei Anwendung von Normal-Lösungen ungefähr gleich 0·7 Volt ist, und berechnete hieraus die Dissociation des Wassers zu $0{\cdot}9 \times 10^{-6}$, und die Grössenordnung dieser Zahl stimmte ungefähr mit den von den übrigen Forschern erhaltenen Zahlen überein. Doch gab Ostwald selbst schon an, dass die elektromotorische Kraft der Kette auch grösser sein könnte, und kleine Unterschiede bei dieser Bestimmung ändern das Resultat sehr bedeutend.

Später machte Herr Prof. Nernst[1]) darauf aufmerksam, dass man bei einer genaueren Bestimmung beachten muss, dass an der Grenzfläche von Säure und Basis eine nicht unbedeutende Potentialdifferenz entsteht. Indem diese Potentialdifferenz berechnet wurde und ausser dem Wert von Ostwald noch eine Angabe von Le Blanc benutzt wurde, fand Herr Prof. Nernst für die Dissociation des Wassers:

$$0{\cdot}8 \times 10^{-7}.$$

Diese Zahl stimmt noch besser mit den übrigen Autoren überein.

---

[1]) Diese Zeitschr. **14,** 155.

Trotzdem schien es lohnend, den Versuch von **Ostwald** zu wiederholen und die elektromotorische Kraft der Gaskette etwas genauer zu bestimmen und gleichzeitig den Versuch so anzuordnen, dass die elektromotorische Gegenkraft leicht genau berechenbar ist. An diese Versuche schliessen sich Bestimmungen der Änderung der Dissociation des Wassers bei steigendem Zusatz von Äthylalkohol an.

Ich werde nun zunächst den zur Berechnung der Dissociation des Wassers eingeschlagenen Weg etwas näher besprechen und dann die Versuchsanordnung beschreiben. Darauf werde ich zu den Versuchen selbst übergehen, und zwar zuerst zu den bei Wasser ohne Zusatz und dann zu den bei Wasser unter steigendem Zusatz von Alkohol erhaltenen Resultaten.

Berechnung der Dissociation des Wassers aus der elektromotorischen Kraft der Gaskette.

Der von **Ostwald** angegebene Weg zur Berechnung der Dissociation des Wassers ist kurz folgender: Denken wir uns z. B. zwei platinierte Platinelektroden, von welchen die eine Hälfte von gasförmigem Wasserstoff umgeben ist und die andere Hälfte bei der einen in Säure z. B. in Salzsäure und bei der anderen in eine Basis z. B. in Natronlauge taucht. Lassen wir nun die Salzsäure und Natronlauge einander berühren und verbinden die beiden Platinelektroden, so entsteht ein Strom, indem der Wasserstoff bei der Natronlauge in Lösung geht und bei der Säurelösung wieder austritt. Gleichzeitig findet ein Neutralisationsvorgang zwischen den sich berührenden Flüssigkeiten, Salzsäure und Natronlauge, statt. Nun enthält nicht nur die Salzsäure eine bestimmte Anzahl von Wasserstoffionen, sondern auch die Natronlauge, welche von dem in H und HO dissociierten Wasser herrührt. Bezeichnen wir den osmotischen Druck der Wasserstoffionen in der Basislösung mit p' und denjenigen in der Säurelösung mit p'', so ist die elektromotorische Kraft der Kette (vergl. die Arbeit von **Ostwald**)

$$\pi = \frac{RT}{E_0} \ln \frac{p''}{p'}.$$

Wie oben erwähnt, muss aber noch hier eine Korrektion angebracht werden für die Potentialdifferenz, welche an der Grenzfläche von Säure und Basis entsteht. Derartige Potentialdifferenzen sind bestimmt und berechnet worden von **Nernst**[1]), **Planck**[2]) und **Negbauer**[3]). In

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 129 (1889).

[2]) Wied. Ann. **40**, 561 (1890). [3]) Wied. Ann. **44**, 737.

den Arbeiten dieser Autoren findet man näheres über die Berechnung. Nun ist die Potentialdifferenz zwischen Salzsäure und Natronlauge sehr umständlich zu berechnen. Daher sind die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche so angestellt worden, dass die beiden Lösungen durch eine dritte neutrale Lösung verbunden wurden. Es hätte z. B. eine Lösung von $NaCl$ hierfür genommen werden können, es wurde aber Chlorlithium gewählt, weil es in Alkohol leicht löslich ist.

Es müssen daher die Potentialdifferenzen berechnet werden, die an den Grenzflächen von Salzsäure und Chlorlithium einerseits und Chlorlithium und Natronlauge andererseits entstehen. Dieselben sind, wenn die Lösungen die gleiche Anzahl Ionen enthalten, also bei verdünnten Lösungen, wenn sie äquimolekular sind, nach der oben citierten Arbeit von Planck für 25°:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0{\cdot}0590 \log_{(10)} \frac{u' + v''}{v' + u''} \text{ Volt},$$

wo, wie üblich, u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bedeuten. Für die letzteren wurden die von Bredig[1]) berechneten, für 25° geltenden Werte benutzt, nämlich

H	Li	Na	OH	Cl
325	39·8	49·2	167	70·2

Hieraus berechnet sich:

Potentialdifferenz zwischen Salzsäure und Chlorlithium $= 0{\cdot}0328$ Volt
Potentialdifferenz zwischen Chlorlithium und Natronlauge $= 0{\cdot}0140$ Volt,

beide für 25°.

Diese beiden elektromotorischen Kräfte wirken beide der elektromotorischen Kraft der Gaskette entgegen, so dass die beobachtete Kraft zu klein ist, und daher muss man, um die wahre elektromotorische Kraft der Kette zu haben, die beobachtete Anzahl Volt um

$$0{\cdot}0328 + 0{\cdot}0140 = 0{\cdot}0468 \text{ Volt}$$

für 25° erhöhen. Und zwar ist diese Korrektion gleich, ob man z. B. $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-normal Lösungen hat, wie aus der oben angeführten Formel hervorgeht, wenn nur die Lösungen untereinander die gleiche Anzahl freier Ionen enthalten, also bei verdünnten Lösungen, wenn dieselben äquimolekular sind[2]); dagegen ändert sich die Korrektion mit der Temperatur.

Wir haben also für die elektromotorische Kraft der Gaskette, wenn π die beobachtete Anzahl Volt sind:

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 228.
[2]) Vergl. Negbauer, Wied. Ann, **44**, 737.

$$\pi + 0{\cdot}0468 = \frac{RT}{E_0} \ln \frac{p''}{p'}.$$

Setzen wir für $\frac{RT}{E_0}$ die betreffenden Zahlenwerte ein (dieselben finden sich z. B. in der Arbeit von Nernst in dieser Zeitschrift **4**, 129; vergl. auch die Arbeit von Ostwald). Multiplizieren wir ferner mit 2·30259, und da die hier beschriebenen Versuche alle bei 25°. gemacht sind, so führen wir gleichzeitig $T = 273 + 25 = 298$ ein. Wir erhalten:

$$\pi + 0{\cdot}0468 = 0{\cdot}05898 \log_{(10)} \frac{p''}{p'}$$

oder

$$\log \frac{p'}{p''} = -\frac{\pi + 00468}{0.05898}.$$

Hieraus berechnet sich das Verhältnis der osmotischen Drucke; sei z. B.

$$\frac{p'}{p''} = A.$$

Wie oben erwähnt, ist p' der osmotische Druck der Wasserstoff-Ionen in der Basislösung und p'' derjenige in der Säurelösung. Wir kennen p'', ist z. B. die angewandte Konzentration der Salzsäure 0·1-normal und sei, unter Anwendung der üblichen Bezeichnung, die aus der Leitfähigkeit zu berechnende Dissociation dieser 0·1-norm. Salzsäure $= \frac{\lambda_{HCl}}{\lambda_{HCl_\infty}}$, so haben wir für p'

$$p'_H = A \times 0{\cdot}1 \times \frac{\lambda_{HCl}}{\lambda_{HCl_\infty}}.$$

Dieses ist also die Konzentration der Wasserstoffionen in der Basislösung. Das Produkt der Wasserstoffionen mal Hydroxylionen muss nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts für reines Wasser konstant sein:

$$p'_H \times p'_{OH} = p^2$$

Den Wert für p'_H haben wir eben gefunden, denjenigen von p'_{OH} kennen wir auch: wir nahmen an, dass wir 0·1-normal Lösungen haben, und bezeichnen wir die Dissociation der Basislösung wie oben mit $\frac{\lambda_{NaOH}}{\lambda_{NaOH_\infty}}$, so haben wir für die Konzentration der Hydroxylionen in der Basislösung

$$p'_{OH} = 0{\cdot}1 \times \frac{\lambda_{NaOH}}{\lambda_{NaOH_\infty}}.$$

Setzen wir die Werte für p'_H und p'_{OH} ein, so erhalten wir:

$$p'_H \times p'_{OH} = p^2 = A \times 0{\cdot}1 \times \frac{\lambda_{HCl}}{\lambda_{HCl_\infty}} \times 0{\cdot}1 \frac{\lambda_{NaOH}}{\lambda_{NaOH_\infty}}.$$

Durch Ausziehen der Quadratwurzel erhalten wir also p, die Dissociation des Wassers, d. h. die Anzahl der dissociierten Grammmoleküle Wasser, die in einem Liter der Lösung enthalten sind.

Um die Dissociation des Wassers zu berechnen, muss man also ausser der elektromotorischen Kraft der Gaskette noch die Wanderungsgeschwindigkeit der betreffenden Ionen und die Dissociation der Säure und der Basis kennen.

Versuchsanordnung.

Für die Ausführung der Versuche waren besonders wertvoll die Angaben, die Smale[1]) gemacht hat in einer Arbeit „Studien über Gasketten". Aus dieser Arbeit geht z. B. hervor, dass auf die Reinheit des Wasserstoffs kein besonderes Gewicht gelegt zu werden braucht.

Von den Lösungen wurde zuerst eine Salzsäure gemacht, die genau normal war. Auf diese Salzsäure wurden dann die Lösung von Chlorlithium und die aus metallischem Natrium bereitete Natronlauge eingestellt. Für den letzten Versuch, wo alkoholische Lösungen mit wenig Wasser gebraucht wurden, war der gewöhnliche absolute Alkohol (von Kahlbaum) über Kalk destilliert und aus ihm die Lösungen von Salzsäure, Natronlauge und Chlorlithium gemacht worden. Für die meisten Versuche, die mit 0·01-Normallösungen angestellt wurden, wurde ein Teil der normalen Lösungen auf 0·1-normal verdünnt und dann diese verdünnten Lösungen verwendet. Damit der Titer der Lösungen untereinander stets derselbe blieb, wurden immer dieselben Pipetten und Masskolben zur Bereitung der verschiedenen Lösungen benutzt. Doch kommen Ungenauigkeit im Titer im Verhältnis zu den übrigen Versuchsfehlern wenig in Betracht.

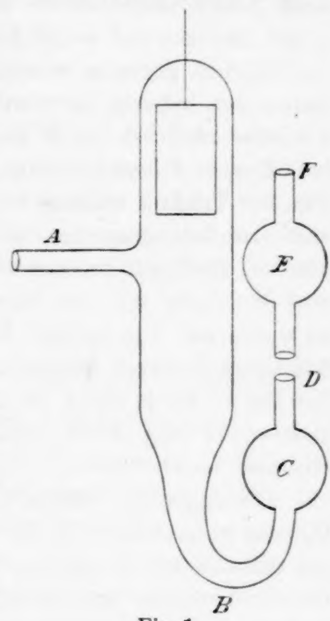


Fig. 1.

Eine Gaskette bestand aus zwei Apparaten von der in Fig. 1 abgebildeten Gestalt. Oben befindet sich ein nach den Angaben von Smale platiniertes Platinblech von ungefähr 3 cm Länge und 1 cm Breite, das an einem Platindraht befestigt ist, der vermittelst Schmelzglas oben durch die Glasröhre hindurchgeht. Das Rohr *A* an der Seite ist angebracht, um das Füllen zu erleichtern. Der Apparat, welcher

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 577.

oben den Durchmesser eines weiten Reagenzglases hat, endet unten in eine engere Röhre, die umgebogen und bei C zu einer Kugel ausgeblasen ist.

Zwei solche Röhren, von denen die eine mit Salzsäure, die andere mit Natronlauge gefüllt ist, werden zusammen in ein Becherglas gesetzt, welches so viel Chlorlithiumlösung enthält, dass die Flüssigkeit 1—2 cm über der Öffnung bei D steht. Damit diese Chlorlithiumlösung nicht so schnell zu den Platinelektroden hindiffundieren kann, was falsche Beobachtungen zur Folge haben würde, ist die Kugel bei C angebracht.

Die Röhre BD ist nicht eine Kapillare, sondern mehrere Millimeter weit, damit der innere Widerstand nicht zu gross ist.

Um den Apparat zu füllen, wurde die Seitenröhre A vermittelst eines Kautschukschlauches mit einem Trichter verbunden, durch den zuerst mehrere mal einige Kubikcentimeter der betreffenden Lösung in den Apparat gegossen wurden, um diesen wiederholt damit auszuspülen. Indem der Apparat verkehrt gehalten wurde, wurde er vermittelst des Trichters zunächst bis B und nach dem Umdrehen vollständig mit der betreffenden Flüssigkeit angefüllt. Derselbe Schlauch diente dann, nachdem der Trichter entfernt worden war, zum Verbinden mit dem Wasserstoffentwickelungsapparat, aus dem solange Gas eingeleitet wurde, bis sich die Elektrode grösstenteils im Wasserstoff befand. Da der Wasserstoff besonders von den alkoholischen Lösungen stark absorbiert wird, so wurde auf den Apparat bei D eine kleine Kugelröhre E mit einem Stückchen Schlauch aufgesetzt und auch diese mit der Lösung angefüllt; die Röhre wurde dann bei F ebenso wie die Seitenröhre A nach beendeter Füllung durch einen Schlauch und einen hineingeschobenen Glasstab verschlossen.

Die Apparate wurden immer erst mindestens einen Tag nach der Füllung untersucht. Da die Zimmertemperatur sehr schwankte, wurde ein Schrank mit konstanter Temperatur benutzt, wie sie z. B. für bakterielle Versuche angewendet werden. Der Schrank (von Sartorius in Göttingen) war mit einem Regulator versehen, und seine Temperatur schwankte zwischen 25 und 26°. Durch die Wand des Schrankes gingen die Leitungsdrähte, so dass auf diese Weise die Apparate während der Messung auf konstante Temperatur gehalten werden konnten. In diesen Schrank wurden die noch nicht zusammengesetzten Gasketten am Tage vor der Untersuchung hineingesetzt. Am folgenden Tage wurde zunächst der Verschluss bei F (Fig. 1) geöffnet, und entsprechend der absorbierten Menge Wasserstoff ging dann ein Teil der in E befindlichen Menge Flüssigkeit in den Apparat selbst hinein; hierauf

wurde die Kugelröhre abgenommen. Die beiden Röhren mit Salzsäure und Natronlauge wurden dann in ein Becherglas mit der entsprechenden Chlorlithiumlösung gesetzt, und die Messung konnte beginnen.

Die Messung der elektromotorischen Kraft der Gaskette geschah nach der Kompensationsmethode unter Benutzung eines sehr empfindlichen Galvanometers als Nullinstrument (Konstruktion Rosenthal). Der innere Widerstand des Galvanometers war ungefähr 1000 Ohm. Der Doppelausschlag für 10^{-7} Ampère unter Kommutieren war ungefähr 40 Skalenteile (Millimeter). Wenn die Gasketten mit 0·01-normalen wässerigen Lösungen gefüllt waren, so war ihr innerer Widerstand ungefähr 100000 Ohm. War bei der Messung die elektromotorische Kraft der Gaskette, die mit 0·01-normalen wässerigen Lösungen gefüllt war, bis auf 0·0001 Volt kompensiert, so zeigte das Galvanometer beim Kommutieren einen Doppelausschlag von ungefähr 0·4 Skalenteilen (mm). Wegen der Empfindlichkeit des Galvanometers konnte daher noch 0·0001 V. sicher gemessen werden. Der Widerstandskasten (von Edelmann) enthielt einen vollständigen Satz von 1—10000 Ohm. Als Arbeitselement diente ein Trockenelement von ungefähr 1·5 Volt. Zwei derselben hatten zusammen einen inneren Widerstand von weniger als 1 Ohm. Das Arbeitselement wurde verglichen mit einem Clark-Element, das seinerseits mit einem von der physikalischen Reichsanstalt geprüften Normal-Clark-Element kontrolliert worden war.

Die Beobachtungen und die daraus abgeleiteten Resultate.

1. Vorbemerkung. Inkonstanz der Gaskette.

Wie erwähnt, konnte bei 0·01-normal Lösungen noch deutlich 0·0001 Volt gemessen werden, und bei 0·1-normal Lösungen hätte infolge des geringeren inneren Widerstandes noch ungefähr zehnmal genauer gemessen werden können. Ausserdem hätte, wenn es nötig gewesen wäre, leicht durch Änderung der Apparate der innere Widerstand noch verkleinert und dadurch der Ausschlag des Galvanometers vergrössert werden können. Aber es stellte sich leider sehr bald heraus, dass die Empfindlichkeit der Messmethode schon überflüssig gross war, wegen der Inkonstanz der Gaskette. Die einzelnen Bestimmungen wichen stets um einige Tausendstel Volt voneinander ab. Und zwar waren diese Abweichungen stets vorhanden, ob mit 0·1- oder 0·01-normal Lösungen gearbeitet wurde oder mit alkoholischen Lösungen, welche den Wasserstoff stärker absorbieren als reines Wasser. An den Platinelektroden selbst scheint es nicht zu liegen, denn jedes der drei

angewandten Elektrodenpaare zeigte die Schwankungen in gleicher Weise, und zwar waren die Abweichungen unregelmässig, so dass nicht etwa ein Apparat stets höhere Werte gab, als die anderen. Auch wenn von demselben Paar die Elektrode für Salzsäure mit der von Natronlauge vertauscht wurde, war keine bestimmte Richtung der Abweichungen zu erkennen. Doch wurden stets, wenn ein Versuch gemacht war, die beiden Elektroden miteinander vertauscht und der Versuch wiederholt für den Fall, dass die Elektroden doch nicht ganz gleich sein sollten. Auch aus der Arbeit von Smale geht hervor, dass er beobachtet hat, dass die Gasketten nicht völlig konstant sind.

Wurde für die Füllung der Gaskette auf beiden Seiten und als Zwischenflüssigkeit in der Mitte dieselbe Salzsäure genommen, so war die Potentialdifferenz 1—2 Tausendstel Volt anstatt null zu sein. Wurde der an *A* (Fig. 1) befestigte Schlauch mehrere mal zusammengepresst, so dass eine Bewegung entstand, d. h. die Flüssigkeit gewissermassen umgerührt wurde, so änderte sich diese Potentialdifferenz und konnte sogar das Zeichen wechseln. Hiernach scheint die Inkonstanz nicht oder wenigstens nicht allein an dem platinierten Platinblech zu liegen.

Es wurde immer aus allen Versuchen das Mittel genommen, und es sind auch alle Versuche hier mitgeteilt worden, ohne dass diejenigen, welche besonders stark vom Mittel abweichen, eliminiert wurden. Dieses erschien mir nämlich unstatthaft, weil man wohl noch nicht sicher wissen kann, ob anstatt des Mittels vielleicht der höchste oder der niedrigste Wert gerade der richtigste ist.

Wurde die Gaskette zusammengesetzt, so war während der ersten halben Stunde die elektromotorische Kraft nicht ganz konstant (vielleicht weil sie sich beim Zusammensetzen etwas abgekühlt hatte), dann aber schwankten die Werte während mehrerer Stunden nur um einige Zehntausendstel Volt, worauf sie langsam aber stetig zu steigen begannen. Für die Berechnungen wurden diejenigen Ablesungen benutzt, die 1 bis 2 Stunden nach dem Zusammensetzen der Gaskette gemacht worden waren[1]).

Infolge der beschriebenen Inkonstanz der Gaskette sind die hier mitgeteilten Zahlen um einige Tausendstel Volt unsicher.

---

[1]) Die Vorversuche wurden mit einem Kapillarelektrometer angestellt, die hier mitgeteilten Versuche aber mit einem Galvanometer. Da stets mehrere Ablesungen während einiger Stunden gemacht wurden, so dürfte eine Beeinflussung der Resultate durch die geringe Stromentnahme ausgeschlossen sein.

2. Dissociation des Wassers ohne Zusatz von Alkohol.

Zur Bestimmung der Dissociation des reinen Wassers wurden 6 Versuche mit 0·01-normal und 8 Versuche mit 0·1-normal Lösungen angestellt. Die Resultate sind in Tab. 1 enthalten. Für die 0·01-normalen Lösungen wurde als Mittelwert gefunden 0·5369 Volt, dazu kommt die elektromotorische Gegenkraft + 0·0468 Volt = 0·5837 Volt. Setzten wir diesen Wert in die oben abgeleitete Formel ein, so erhalten wir:

$$\log \frac{p'}{p''} = - \frac{0{\cdot}5837}{0{\cdot}05898} \text{ für } 25^0.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{p'}{p''} = 1{\cdot}266 \times 10^{-10}.$$

Die Dissociation der 0·01-normal Salzsäure[1]) ist $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{3416}{3500} = 0{\cdot}976$. Die Konzentrationen der *H*-Ionen in der Säurelösung ist also 0·00976. Die Dissociation der Natronlauge ist $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{1870}{2000} = 0{\cdot}935$. Die Konzentration der *OH*-Ionen in der Basislösung also ist 0·00935. Daher haben wir

$$p_H \times p_{OH} = p^2 = 1{\cdot}266 \times 10^{-10} \times 0{\cdot}00976 \times 0{\cdot}00935.$$

Tabelle 1.

	1.	2.	3.	4.	5.
	Beobachtete Volt	Mittel aus 1	Mittel aus 1 plus Gegenkraft	$\frac{p'}{p''}$	Dissociation des Wassers
Versuche mit Salzsäure und Natronlauge, beide 0·01-normal	0·5371 0·5345 0·5358 0·5331 0·5406 0·5405	0·5369	0·5837	$1{\cdot}266 \times 10^{-10}$	$1{\cdot}075 \times 10^{-7}$
Versuche mit Salzsäure und Natronlauge, beide 0·1-normal	0·6447 0·6456 0·6429 0·6473 0·6481 0·6456 0·6491 0·6447	0·6460	0·6928	$1{\cdot}789 \times 10^{-12}$	$1{\cdot}187 \times 10^{-7}$
Versuche mit Salzsäure und Kalilauge, beide 0·1-normal	0·6528 0·6554	0·6541	0·6967	$1{\cdot}536 \times 10^{-12}$	$1{\cdot}134 \times 10^{-7}$

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 196.

Also ist die in einem Liter Wasser vorhandene Anzahl dissociierter Wassermoleküle:

$$p = \sqrt{1{\cdot}266 \times 10^{-10} \times 0{\cdot}00935 \times 0{\cdot}00976}$$

$$p = 1{\cdot}075 \times 10^{-7} \text{ für } 25^{0}.$$

Ausserdem enthält die Tabelle 1 noch 8 Versuche, die mit 0·1-normal Lösungen angestellt sind. Das Mittel derselben ist 0·6460 Volt, dazu kommt noch die elektromotorische Gegenkraft 0·0468 Volt, so dass wir haben:

$$\log \frac{p'}{p''} = -\frac{0{\cdot}6928}{0{\cdot}05898}$$

$$\frac{p'}{p''} = 1{\cdot}789 \times 10^{-12}.$$

Die Konzentration der Wasserstoffionen in der 0,1-normalen Salzsäure ist $0{\cdot}1 \times \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}1 \times \frac{3244}{3500} = 0{\cdot}0927$. Die Konzentration der Hydroxylionen in der Basislösung ist $0{\cdot}1 \times \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}1 \times \frac{1700}{2000} = 0{\cdot}085$.

Wir haben also:

$$p = \sqrt{1{\cdot}789 \times 10^{-12} \times 0{\cdot}0927 \times 0{\cdot}085}$$

Also finden wir in diesem Falle für die in einem Liter Wasser vorhandene Anzahl dissociierter Wassermoleküle:

$$p = 1{\cdot}187 \times 10^{-7} \text{ für } 25^{0}.$$

Ausser diesen beiden Versuchsreihen wurden noch zwei Versuche angestellt, auf die kein Gewicht zu legen ist und die nur gemacht wurden, um zu sehen, ob geringe Änderungen der Versuchsbedingungen das Resultat wesentlich beeinflussen. Es war nämlich bei diesen beiden Versuchen an Stelle der aus Natrium bereiteten Natronlauge genommen worden Kalilauge, dargestellt aus reinstem Ätzkali von Merk in Darmstadt. Die Resultate sind in Tabelle 1 enthalten. Das Mittel aus beiden Versuchen ist 0·6541, die elektromotorische Gegenkraft bei Annahme der Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliums = 70·6 ist = 0·0426 Volt. Daher die wahre elektromotorische Kraft der Kette = 0.6967 Volt.

Wir haben also

$$\log \frac{p'}{p''} = \frac{0{\cdot}6967}{0{\cdot}05898}$$

$$\frac{p'}{p''} = 1{\cdot}536 \times 10^{-12}$$

Die Konzentration der *OH*-Ionen ist in diesem Falle in der Kalilauge $= 0{\cdot}1 \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}1 \times \frac{1986}{2200} = 0{\cdot}0903$.

Daraus folgt

$$p = \sqrt{1{\cdot}536 \times 10^{-12} \times 0{\cdot}0903 \times 0{\cdot}0927}$$
$$p = 1{\cdot}134 \times 10^{-7},$$

während wir oben fanden für die Lösungen von 0·1 - normal $p = 1{\cdot}187 \times 10^{-7}$. Diese Differenz in der Dissociation entspricht ungefähr einer Differenz von 0·002 Volt; es ist also eine genügende Übereinstimmung vorhanden. Aber, wie gesagt, sollten diese beiden Versuche mit Kalilauge nur als Kontrolle dienen und auf dieselben ist kein Gewicht weiter zu legen. Vergleichen wir nun die beiden Zahlen, welche aus der Versuchsreihe mit 0·1-normal Lösungen und derjenigen mit 0·01-normal Lösungen berechnet worden sind. Die beiden Resultate sind $p = 1{\cdot}075 \times 10^{-7}$
und $p = 1{\cdot}187 \times 10^{-7}$.

Die Abweichung der beiden Werte für die Dissociation entspricht einer Differenz von etwa 0·005 Volt. Diese Differenz ist nicht besonders gross, aber doch immerhin grösser als zu erwarten war. Nun sind zunächst noch nicht alle Korrektionen angebracht, z. B. wurde bei der Berechnung der elektromotorischen Gegenkraft angenommen, dass z. B. die Chlorlithiumlösung und die Natronlauge die gleiche Anzahl freier Ionen haben, das ist nicht ganz richtig, indem sich z. B. für 0·1-normale Lösung berechnet für die Dissociation der Chlorlithiumlösung $0{\cdot}1 \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}807$, dagegen für die Natronlauge $= 0{\cdot}85$. Die dafür nötigen Korrektionen sind aber so klein[1]), dass sie in anbetracht der übrigen grossen Versuchsfehler vernachlässigt werden können.

Soll man nun das Mittel der beiden Resultate $1{\cdot}075 \times 10^{-7}$ und $1{\cdot}187 \times 10^{-7}$ als den richtigsten Wert ansehen? Dieses erscheint mir ziemlich unsicher. Denn die 0·01-normal Lösungen sind schon so verdünnt, dass Spuren von gelöstem Glas etc. vielleicht schon merkliche Differenzen verursachen können. Daher dürfte wohl derjenige Wert als der wahrscheinlichste anzusehen sein, welcher aus den 8 Versuchen mit 0·1-normal Lösungen erhalten wurde.

Stellen wir diese Zahl mit den bis jetzt für die Dissociation des Wassers erhaltenen zusammen:

Für 0·1-normale Lösungen erhalten wir also	$1{\cdot}187 \times 10^{-7}$	für 25—26°
Ostwald[2]) ungefähr	$9{\cdot}0 \times 10^{-7}$	(für 18°)
Nernst[3]) (nach Zahlen von Ostwald und Le Blanc)	$0{\cdot}8 \times 10^{-7}$	für 18°

[1]) Vergl. Negbauer, Wied. Ann. **44**, 737 (1891).
[2]) Diese Zeitschr. **11**, 521.
[3]) Diese Zeitschr. **14**, 155.

Wijs[1])	$1{\cdot}2 \times 10^{-7}$	für 25°
Arrhenius-Shields[2])	$1{\cdot}1 \times 10^{-7}$	für 25°
Bredig[3])	$6{\cdot}0 \times 10^{-7}$	für 25°
Kohlrausch[4])	$1{\cdot}09 \times 10^{-7}$	für 26°

3. Dissociation des Wassers bei steigendem Zusatz von Alkohol.

Wenn auch die mit 0·1-normal Lösungen erhaltenen Zahlen wahrscheinlich richtiger sind, als die mit 0·01-normal Lösungen erhaltenen, so wurden doch aus experimentellen Gründen für sämtliche folgenden Versuche 0·01-normal Lösungen gewählt. Da es sich hier nur darum handelt, die durch steigenden Zusatz von Alkohol hervorgerufene Änderung der Dissociation des Wassers festzustellen, so genügt in diesem Falle eine relative Genauigkeit.

Die alkoholischen Lösungen wurden auf folgende Weise bereitet. In einen Masskolben wurde die nötige Menge Salzsäure, Natronlauge resp. Chlorlithium hineinpipettiert und darauf eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter Alkohol zugefügt und mit Wasser bis zur Marke angefüllt, resp. umgekehrt, eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter Wasser hinzugefügt und mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Der Alkohol war zur Entfernung der Kohlensäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht worden. Für den letzten Versuch, wo der Alkohol 99,8% war, war derselbe über Kalk destilliert worden, und die Lösung der Salzsäure, der Natronlaugen und des Chlorlithiums waren für diese Versuchsreihe ebenfalls aus diesem Alkohol bereitet worden.

Für jede Versuchsreihe wurde von einer Mischung von Alkohol und Wasser, wie sie den betreffenden angewandten Lösungen entsprach, das spezifische Gewicht bestimmt und zwar für die ersten Versuchsreihen mit weniger Alkohol vermittelst einer Mohrschen Wage, für die Versuche mit 92,6%, 97,4% und 99,8% Alkohol dagegen vermittelst eines Sprengelschen Pyknometers. Aus dem spezifischen Gewicht wurde der Gehalt an Alkohol berechnet nach den Tabellen von Mendelejeff, die man z. B. in den „Physikalisch-chemischen Tabellen" von Landolt und Börnstein, 2. Aufl., S. 223 findet.

Als elektromotorische Gegenkraft wurde dieselbe für die alkoholischen Lösungen wie früher für reines Wasser angenommen, indem vorausgesetzt wurde, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 492 und **12**, 514 und Dissertation.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 805; nach der Dissert. von Wijs S. 67: $1{\cdot}5 \times 10^{-7}$.

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 830.

[4]) Diese Zeitschr. **14**, 330.

Ionen durch den Zusatz von Alkohol sich derartig ändert, dass das Verhältnis $\frac{u'+v''}{v'+u''}$ ungefähr dasselbe bleibt, worauf es hier nur ankommt[1]).

Ferner wird durch Zusatz von Alkohol die Dissociation der Salzsäure und Natronlauge geändert, und diese müssten wir, wie aus dem vorhergehenden hervorgeht, kennen. Die in der Litteratur bis jetzt vorhandenen Angaben scheinen aber noch nicht ausreichend zu sein, um diese Korrektion in allen Fällen genau anbringen zu können. So giebt Wakeman[2]) die Änderung der Leitfähigkeit durch steigenden Zusatz von Alkohol an. Er giebt aber nur die Zahlen für das Intervall $v = 256$ bis $v = 1024$. Arrhenius[3]) berechnet, dass ein Zusatz von 10% den Dissociationsgrad um etwa 1% erniedrigt. Nach den Angaben von Wildermann[4]) würde die Dissociation bei einer 0·01-normalen Salzsäure in absolutem Alkohol ungefähr sein $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}76$, während sie in reinem Wasser 0·98 ist.

Es wurde eine Korrektion für die Änderung der Dissociation der Salzsäure und der Natronlauge bei steigendem Alkoholzusatz nicht angebracht, da dieselbe bei der Benutzung der vorliegenden Zahlen doch ziemlich ungenau werden würde; ausserdem würde durch eine derartige Korrektion kaum das Resultat als solches beeinflusst werden. Vielleicht liegen später einmal die nötigen genauen Angaben vor, um die Korrektion vollständig ausführen zu können; aber es würde sich dann wohl zeigen, dass die aus den hier angegebenen unkorrigierten Zahlen gezogenen Schlüsse nach Anbringen der Korrektion noch richtig bleiben. Denn es ist besonders zu beachten, dass es sich in erster Linie hier um die Differenzen von zwei aufeinanderfolgenden Intervallen handelt z. B. 7,5% und 24% Alkohol, und innerhalb dieses Intervalles würde eine Änderung der Dissociation der Salzsäure und Natronlauge z. B. um 3% das Resultat nicht beeinflussen.

Die Tabelle 2 enthält die Beobachtungen, die mit steigendem Alkoholgehalt gemacht worden sind. In der ersten Spalte finden sich die spezifischen Gewichte umgerechnet auf d^{20}_4, und in der zweiten der hieraus berechnete Gehalt an Alkohol in Gewichtsprozenten. Die dritte

---

[1]) Vergl. z. B. R. Lenz: Mémoires de l'academie de St. Pétersburg, 7. Série, Tome 30 (1882), Nr. 9 und Campetti, Nuovo Cimento (3) **35**, 225.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 52; vergl. Kablukow, Diese Zeitschr. **4**, 431.

[3]) Diese Zeitschr. **9**, 487.

[4]) Diese Zeitschr. **14**, 242; vergl. noch Völlmer, Wied. Ann. **52**, 328.

Tabelle 2.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Spez. Gew. $d\frac{20^0}{4^0}$	Gew.-Proz. Alkohol	Volt beobachtet	Mittel aus 3.	Mittel aus 3. plus Gegenkraft	Anzahl dissociierter g-Mol Wasser in 1 Liter Lösung	Anzahl ccm Lösung, die 18 g Wasser enth.	$\sqrt{K} = c_0\sqrt{V}$
	0	Siehe Tab. 1	0·5369	0·5837	1·075 $\times 10^{-7}$	18	4·6 $\times 10^{-7}$
0·9859	7·4	0·549 0·545 0·544 0·543	0·545	0·592	0·92 $\times 10^{-7}$	19·7	4·1 $\times 10^{-7}$
0·9633	24·0	0·560 0·560 0·558 0·561	0·560	0·606	0·69 $\times 10^{-7}$	24·6	3·4 $\times 10^{-7}$
0·9315	41·8	0·580 0·574 0·581 0·582	0·579	0·626	0·470 $\times 10^{-7}$	33·2	2·7 $\times 10^{-7}$
0·8800	64·8	0·621 0·622 0·624 0·624	0·623	0·670	0·201 $\times 10^{-7}$	58	1·5 $\times 10^{-7}$
0·8269	86·6	0·686 0·688 0·688 0·686	0·687	0·734	0·0574 $\times 10^{-7}$	163	0·73 $\times 10^{-7}$
0·8108	92·6	0·722 0·727 0·725 0·729	0·726	0·772	0·0270 $\times 10^{-7}$	300	0·47 $\times 10^{-7}$
0·7970	97·4	0·780 0·776 0·782 0·777	0·779	0·826	0·0096 $\times 10^{-7}$	870	0·28 $\times 10^{-7}$
0·7901	99·8	0·837 0·842 0·844 0·838	0·840	0·887	0·00288 $\times 10^{-7}$	11400	0·30 $\times 10^{-7}$

Spalte enthält die beobachteten elektromotorischen Kräfte, die vierte das Mittel aus den Beobachtungen und die fünfte dieses Mittel plus der elektromotorischen Gegenkraft 0·0468 Volt. Unter Benutzung dieser Zahlen von der fünften Spalte ist in der sechsten die Dissociation des Wassers berechnet unter Annahme, dass in allen Fällen die Dissociation der Salzsäure und Natronlauge in diesen alkoholischen Lösungen dieselbe ist, wie in reinem Wasser. Diese Berechnung ist ausgeführt genau

wie beim Wasser ohne Alkoholzusatz, und da die Lösungen so gemacht waren, dass z. B. 10 ccm von 0·1-normal Salzsäure resp. Natronlauge in einen Masskolben von 100 ccm hineinpipettiert und darauf mit Alkohol und Wasser in entsprechender Weise bis zur Marke aufgefüllt worden war, so dass wir also 0·01 Gramm-Molekül Salzsäure resp. Natronlauge im Liter so wie früher haben, so giebt auch wie früher die in Spalte 6 berechnete Dissociation des Wassers an, wie viel dissociierte Grammmoleküle Wasser in einem Liter der Lösung vorhanden sind. (Die durch Erwärmen der Gaskette auf 25° entstehende Volumänderung ist nicht in Rechnung gebracht.)

Bevor wir zu den übrigen Spalten übergehen, wollen wir erst kurz diese ersten besprechen. Betrachten wir im allgemeinen den Gang der Zahlen, indem wir die steigende Anzahl Gewichtsprozente Alkohol (Spalte 2) und die elektromotorischen Kräfte (Spalte 4 oder 5) miteinander vergleichen, so sehen wir, wie mit steigendem Gehalt an Alkohol die elektromotorische Kraft bedeutend ansteigt und zwar anfangs wenig, dann schneller, woraus hervorgeht, dass die in einem Liter vorhandene Anzahl dissociierter Wassermolekeln bei steigendem Gehalt an Alkohol stetig abnimmt. Dieses finden wir bestätigt in Spalte 6, wo die Dissociation des Wassers ausgerechnet ist. Wir sehen dort, dass bei einem Gehalt von 64·8 % Alkohol die Anzahl der dissociierten Wassermolekeln $0{\cdot}201 \times 10^{-7}$ ist, während sie ohne jeden Zusatz von Alkohol $1{\cdot}075 \times 10^{-7}$ war, sie ist also für dieses Intervall auf ungefähr $^1/_5$ des ursprünglichen Wertes gesunken. Während bis 64·8 % Alkohol die Anzahl dissociierter Wassermoleküle ziemlich langsam und regelmässig sank, nimmt sie bei grösserem Gehalt an Alkohol immer schneller ab, so dass sie bei 99·8 % Alkohol nur noch ungefähr $^1/_{70}$ von dem Betrage bei 64·8 % ist. Die Kurve in Fig. 2 zeigt uns den Gang der Abnahme der Anzahl dissociierter Wassermoleküle, welche die Ordinate bilden, während die Prozente Alkohol als Abscissen aufgetragen sind.

Dieses ist die qualitative Seite der Resultate. Wir wollen jetzt sehen, ob sich etwas quantitatives ableiten lässt.

Nehmen wir den Versuch, wo 99·8 % Alkohol vorhanden ist. In diesem Falle können wir die Annahme machen, dass der schwach dissociierte binäre Elektrolyt Wasser in dem Lösungsmittel Alkohol gelöst ist.

Bezeichnen wir mit c die Konzentration des nicht dissociierten Wassers und mit c_1 und c_2 die Konzentration der Ionen des Wassers, so haben wir nach dem Gesetz der Massenwirkung[1]):

[1]) Vergl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie 1893, S. 400.

$$cK = c_1 \times c_2, \text{ oder weil } c_1 = c_2 = c_0$$
$$cK = c_0^2,$$

wo K eine Konstante bedeutet; hieraus folgt

$$\sqrt{K} = \frac{c_0}{\sqrt{c}}.$$

Ersetzen wir jetzt c, d. h. die Konzentration des nicht dissociierten Wassers durch eine andere Grösse: sei V das Volumen, das ein g-Mol.,

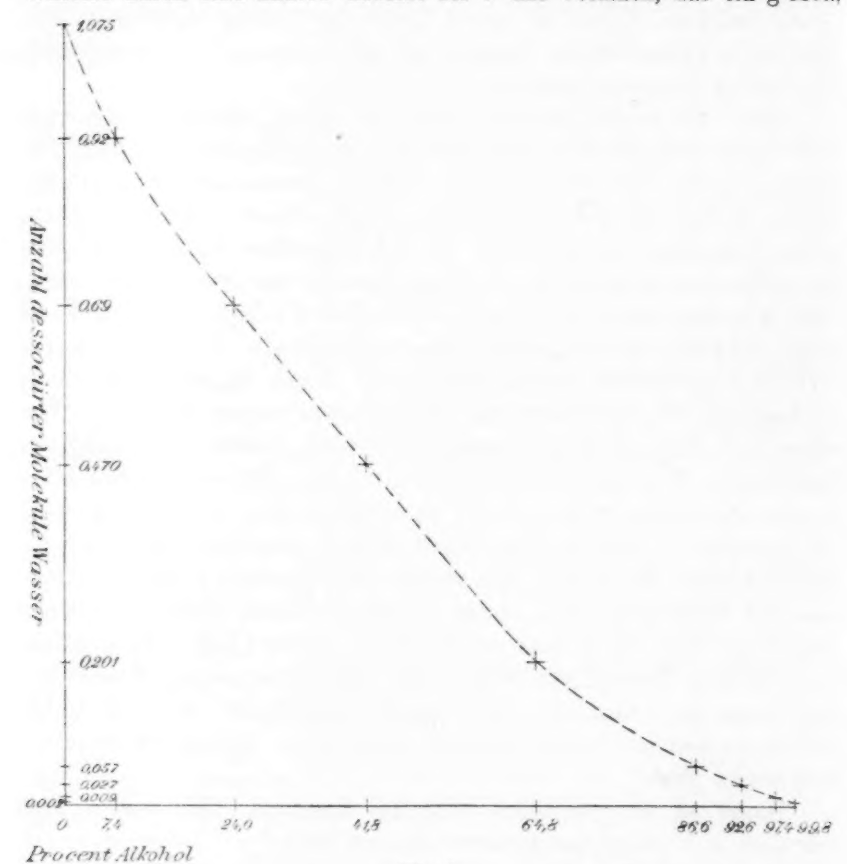


Fig. 2.

also 18 g Wasser enthält, so ist, wenn wir mit α den Dissociationsgrad bezeichnen:

$$c = \frac{1 - \alpha}{V},$$

nun ist α so klein gegen 1, dass α verschwindet, daher können wir schreiben:

$$c = \frac{1}{V}.$$

Setzen wir diesen Wert für c in die Gleichung $\sqrt{K} = \frac{c_0}{\sqrt{c}}$ ein, so erhalten wir

$$\sqrt{K} = \frac{c_0}{\sqrt{\frac{1}{V}}}$$

oder

$$\sqrt{K} = c_0 \sqrt{V}.$$

In Spalte 7 der Tabelle 2 haben wir die Werte von V, d. h. die Anzahl ccm Lösung, welche 18 g Wasser enthalten, berechnet aus dem Prozentgehalt Alkohol und aus den spezifischen Gewichten. In Spalte 8 befindet sich der Wert für $\sqrt{K} = c_0 \sqrt{V}$. Dieser Wert müsste, bei Zusatz von viel Alkohol wenigstens, konstant bleiben. Für 99·8 % Alkohol ist $\sqrt{K} = 0{\cdot}30 \times 10^{-7}$ und für 97·4 % Alkohol ist $\sqrt{K} = 0{\cdot}28 \times 10^{-7}$. Bei Gegenwart von sehr viel Alkohol ist also der Wert von $\sqrt{K}$ konstant (hierbei ist noch zu beachten, dass kleine Änderungen im Prozentgehalt des Alkohols das Resultat sehr beeinflussen); aber schon bei 92·6 % Alkohol ist der Wert nicht mehr konstant, denn hier ist $\sqrt{K} = 0{\cdot}47 \times 10^{-7}$, und je weniger Alkohol vorhanden ist, desto mehr steigt der Wert für $\sqrt{K}$, bis er ungefähr 10 mal so gross wird. Hieraus folgt: Ist wenig Wasser in viel Alkohol gelöst, so ist das Resultat so, als ob wir eine Lösung des schwach dissociierten binären Elektrolyten Wasser in Alkohol gelöst hätten, und es ist die Konzentration der Ionen der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration des Wassers proportional. Je mehr Wasser aber im Verhältnis zum Alkohol vorhanden ist, desto grösser sind die Abweichungen. Die Dissociation des Wassers wird immer grösser, je weniger Alkohol vorhanden ist. Das Wasser übt also auf seine eigenen Molekeln einen grösseren dissociierenden Einfluss aus als der Alkohol[1]).

Wir sehen also, dass für die Grösse der Werte von $\sqrt{K} = c_0 \sqrt{V}$ die Natur des Mediums von grossem Einfluss ist, und dieses ist ja auch bei jedem Zusatz von Alkohol ein anderes, und wir haben daher gewissermassen die Dissociation des Wassers in verschiedenen Lösungsmitteln, nämlich in wässerigem Alkohol von verschiedener Verdünnung. Nun ist von Herrn Prof. Nernst[2]) darauf aufmerksam gemacht worden, dass bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel ein Parallelismus zwischen Leitungsvermögen und Dielektrizitätskonstante stattfindet, indem eine Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante des Mediums eine Abnahme des Dissociationsgrades bedingt. Die Dielektrizitätskonstanten

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **19**, 251: „Elektrolytische Dissociation der Lösungen in Ameisensäure von Zanninovich-Tessarin".

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 531.

Tabelle 3.

1.	2.	3.	4.	5.
Prozent Alkohol	Dielektrizitäts-Konstante	$\sqrt{K} = c_0\sqrt{V}$	Quadratwurzel der in Spalte 3 enthaltenen Zahlen	Quotient der Zahlen aus Spalte 2 durch die aus Spalte 4
0	84	46×10^{-8}	6.8×10^{-4}	12×10^{4}
7·4	78	41×10^{-8}	6.4×10^{-4}	12×10^{4}
24·0	67	34×10^{-8}	5.8×10^{-4}	12×10^{4}
41·8	56	27×10^{-8}	5.2×10^{-4}	11×10^{4}
64·8	43	15×10^{-8}	3.9×10^{-4}	11×10^{4}
86·6	32	7.3×10^{-8}	2.7×10^{-4}	12×10^{4}
92·6	29	4.7×10^{-8}	2.2×10^{-4}	13×10^{4}
97·4	27	2.8×10^{-8}	1.7×10^{-4}	16×10^{4}
99·8	26	3.0×10^{-8}	1.7×10^{-4}	15×10^{4}

von Gemischen von Alkohol und Wasser sind von Tereschin[1]) bestimmt worden. In der Tabelle 3 stehen in Spalte 1 der Prozentgehalt des Alkohols, in Spalte 2 die nach Tereschin berechneten Dielektrizitätskonstanten, in Spalte 3 die Werte für $\sqrt{K} = c_0\sqrt{V}$ aus Tabelle 2 Spalte 8, in der Spalte 4 die Quadratwurzel der in Spalte 3 enthaltenen Zahlen und schliesslich in Spalte 5 die Quotienten der Dielektrizitätskonstanten aus Spalte 2 durch die Quadratwurzeln aus Spalte 4. Wir sehen nun zunächst aus dieser Tabelle 3, dass der Gang der Werte für die Dielektrizitätskonstanten und für $\sqrt{K} = c_0\sqrt{V}$ derselbe ist. Die in Spalte 5 enthaltenen Quotienten sind zwar nicht konstant, aber die Abweichungen sind verhältnismässig nicht gross. Der Quotient nimmt anfangs etwas ab und dann wieder zu. Die Abweichung des letzten Quotienten dürfte von der nicht genügend genauen Bestimmung des Wassergehaltes des 99·8 prozentigen Alkohols herrühren.

Betrachten wir jetzt die Versuche von einem anderen Gesichtspunkte aus.

Von Herrn Prof. Nernst[2]) ist folgender Satz abgeleitet worden: „Die aktive Masse eines Lösungsmittels ist bei konstanter Temperatur seinem Dampfdruck proportional.“ Die aktive Masse ist hier in unserem Falle, wenn c_1 und c_2 die freien Ionen bedeuten, $= c_1 \times c_2 = c_0^2$. Wir haben also, wenn wir den Dampfdruck mit p bezeichnen,

$$c_0^2 = p \times \text{konstant.}$$

Haben wir zwei verschiedene Lösungen, z. B. reines Wasser und wässerigen Alkohol, der 7·4 % Alkohol enthält, so ist für das reine Wasser $c_0'^2 = p' \times$ konst. und für die alkoholische Lösung $c_0''^2 = p'' \times$ konst. Die Konstante ist in beiden Fällen dieselbe. Daraus folgt

[1]) Wied. Ann. **36**, 792. [2]) Diese Zeitschr. **11**, 345.

$$\frac{c_0'^2}{c_0''^2} = \frac{p'}{p''} \quad \text{oder} \quad \frac{c_0'}{c_0''} = \sqrt{\frac{p'}{p''}}.$$

Ferner können wir das Verhältnis der beiden Dampfdrucke $\frac{p'}{p''}$ finden aus der Guldbergschen Formel[1]):

$$\ln \frac{p'}{p''} = \frac{\sigma - \lambda}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right].$$

In dieser Formel bedeuten σ die molekulare Sublimationswärme und λ die molekulare Verdampfungswärme; daher ist $\sigma - \lambda$ gleich der molekularen Schmelzwärme gleich $79{\cdot}6 \times 18$ Kalorien. R ist 1·98 Kalorien. T_0 ist der Schmelzpunkt des reinen Wassers, also 273°. T ist der Schmelzpunkt des Wassers bei Zusatz von Alkohol, hier bei Zusatz von 7·4 % Alkohol. Derartige Gefrierpunkte sind bestimmt von Abegg[2]). Dieser Autor fand, dass der Gefrierpunkt einer Lösung, die 7·4 % Alkohol enthält, bei $-3{\cdot}2^0 = 269{\cdot}8$ absoluter Temperatur liegt. Setzen wir diese Zahlen in die Formel ein, so erhalten wir:

$$\ln \frac{p'}{p''} = \frac{79{\cdot}6 \times 18}{1{\cdot}98} \left[\frac{1}{269{\cdot}8} - \frac{1}{273}\right]$$

$$\ln \frac{p'}{p''} = 0{\cdot}0314$$

$$\log_{(10)} \frac{p'}{p''} = 0{\cdot}0137$$

$$\sqrt{\frac{p'}{p''}} = 1{\cdot}016.$$

Berechnen wir dagegen das Verhältnis der Dampfdrucke aus den für die Dissociation des Wassers gefundenen Zahlen, so erhalten wir:

$$\sqrt{\frac{p'}{p''}} = \frac{c_0'}{c_0''} = \frac{1{\cdot}075}{0{\cdot}92} = 1{\cdot}17.$$

Die Differenz der beiden Resultate für $\sqrt{\frac{p'}{p''}}$ entspricht einem Fehler von ungefähr 0·007 Volt, sie ist also grösser als der wahrscheinliche Versuchsfehler, und es dürfte die Ursache hiervon der Einfluss der Natur des Lösungsmittels sein.

Nehmen wir noch ein zweites Beispiel: die Lösung, die 24 % Alkohol enthält. Der Gefrierpunkt dieser Lösung ist nach Abegg bei $-14{\cdot}6^0$. Setzen wir diese Zahl in die Formel ein:

---

[1]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie (1893), S. 128.

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 217.

$$\ln \frac{p'}{p''} = \frac{79{\cdot}6 \times 18}{1{\cdot}98} \left[\frac{1}{258{\cdot}4} - \frac{1}{273}\right],$$

daraus $$\sqrt{\frac{p'}{p''}} = 1{\cdot}078.$$

Andererseits ist $$\sqrt{\frac{p'}{p''}} = \frac{c_0'}{c_0''} = \frac{1{\cdot}075}{0{\cdot}69} = 1{\cdot}56.$$

Auch hier ist die Abweichung der beiden Resultate 1·078 und 1·56 viel grösser als die Versuchsfehler. Das Verhältnis $\frac{c_0'}{c_0''}$ ist zu gross, also ist c_0'' im Vergleich zu c_0' viel zu klein, d. h. durch Zusatz von Alkohol wird die Dissociation des Wassers viel zu stark herabgedrückt, also können wir hier wie oben den Schluss ziehen: das Wasser wirkt auf seine eigenen Molekeln stärker dissociierend als der zugesetzte Fremdkörper Äthylalkohol.

Wir können das Verhalten des Wassers daher kurz so zusammenfassen: Es ist anzunehmen, dass bei geringem Zusatz von Alkohol die aktive Masse des Wassers, d. h. das Produkt seiner freien Ionen seinem Dampfdruck proportional ist. Nun konnte aber der Einfluss des Zusatzes von wenig Alkohol nicht näher untersucht werden, da in diesem Falle die Änderung der elektromotorischen Kraft der Gaskette innerhalb der Versuchsfehler liegt. Der Zusatz von 7·4 % Alkohol, der geringste, der hier untersucht wurde, ist schon eine verhältnismässig hohe Konzentration, und es macht sich in diesem Falle die Natur des Lösungsmittels, welches nun verdünnter Alkohol ist, geltend. Die gefundene Dissociation ist zu gering, woraus folgt, dass das Wasser auf seine eigenen Molekeln stärker dissociierend wirkt, als der zugesetzte Alkohol. Erhöhen wir den Zusatz von Alkohol noch mehr, so nimmt die Änderung der Dissociation des Wassers wieder einen regelmässigen Verlauf: wir haben eine Lösung des schwach dissociierten binären Elektrolyten Wasser in Alkohol, und es ist die Konzentration der Ionen der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration des Wassers proportional.

Herrn Prof. Nernst spreche ich für seine freundliche Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen besten Dank aus.

Göttingen, Physik.-chem. Institut, März 1896.

Ueber den Verlauf chemischer Reaktionen bei Gasen.

Von

Ernst Cohen.

Unter obigem Titel hat Herr L. Storch in Bd. **19** dieser Zeitschrift, Seite 1, eine Abhandlung veröffentlicht, deren Zweck es ist darzuthun, dass die Umwandlung des Knallgases zu Wasser je nach den Bedingungen, unter welchen sich dieselbe vollzieht, eine zwölf- resp. neunmolekulare Reaktion ist.

Ich erlaube mir an dieser Stelle einige Bedenken gegen die in der erwähnten Abhandlung ausgeführten Darlegungen auszusprechen. Ich thue dieses um so mehr, da dem Leser der Storchschen Arbeit der Gedanke nahe gelegt wird, dass in experimenteller Hinsicht auf diesem Gebiete das letzte Wort gesprochen wäre, während im Gegenteil vielleicht kein Gebiet einer tiefgehenden experimentellen Durchforschung so bedürftig ist, wie das hier betretene.

Herr Storch stützt sich auf zwei Versuche, welche von van't Hoff ausgeführt worden sind[1]).

Als derselbe die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers aus seinen Komponenten zu bestimmen gesucht hatte und sodann unter der Annahme, dass hier eine trimolekulare Umsetzung vorläge, die Differentialgleichung

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3$$

zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k anwandte, stellte sich heraus, dass k keinen konstanten Wert besass. Nun findet Herr Storch, dass, wenn man die Differentialgleichung

$$-\frac{dC}{dt} = kC^9 \quad \text{(beim feuchten Knallgase)}$$

der Rechnung zu Grunde legt und sodann aus den van't Hoffschen Versuchsdaten die Werte von k nach verschiedenen Erhitzungszeiten (bei 440°) berechnet, dieselben eine auffallende Konstanz aufweisen.

---

[1]) Studien zur chemischen Dynamik, nach J. H. van't Hoffs „Etudes", von Dr. E. Cohen (1896), S. 42 und 44.

Hieraus schliesst der Autor, dass die Umsetzung des feuchten Knallgases eine neunmolekulare Reaktion ist.

Nun ist aber von van't Hoff[1]) und später von Kooy[2]) nachgewiesen worden, dass die Beschaffenheit der Gefässwände einen enormen Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausübt. So ergab sich, dass in einem neuen Apparate, welcher mit Knallgas gefüllt worden war, bei einem Anfangsdruck von 997·7 mm nach 5 stündiger Erhitzung auf 440° der Druck 980 mm war, somit eine Druckabnahme pro Stunde von 3·5 mm stattgefunden hatte.

Als derselbe Apparat nach 130 stündiger Erhitzung (auf 440°) aufs neue gefüllt wurde und der Anfangsdruck 801·1 mm betrug, war nach 20 stündiger Erhitzung auf 440° der Druck 788·8 mm, d. h. es hatte eine Druckabnahme von 0·6 mm pro Stunde stattgefunden.

Auch bei Gasreaktionen, welche in gewissen Stadien ihres Verlaufes einen regelmässigen Gang aufweisen, wie beim Arsenwasserstoff, treten unter bestimmten Bedingungen Störungen ein, welche wahrscheinlich dem Einfluss der Gefässwände zuzuschreiben sind, da diese Störungen verschwinden, sobald sich die Wand mit dem festen Reaktionsprodukt (Arsen) vollständig bedeckt hat.

Folgende Versuche, welche ich schon vor längerer Zeit zu einem anderen Zwecke ausgeführt habe, können dieses belegen.

Es wurde ein Apparat, wie derjenige, welcher zu den van't Hoffschen Knallgasversuchen gedient hatte, durch vorheriges Auskochen mit Salpetersäure, Ausspülen mit Wasser und mit Alkohol sorgfältig gereinigt und an der Luftpumpe erwärmt.

Sodann wurde derselbe mit Arsenwasserstoff, welcher über Phosphorpentoxyd getrocknet war, beschickt und im Diphenylaminbade (310°) erhitzt. Folgende Tabelle enthält die Versuchsdaten und die Geschwindigkeitskonstante k, welche nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \, l \, \frac{p_0}{3p_0 - 2p_t}$$

berechnet worden ist[3]).

Tabelle 1.

Zeit in Stunden t	Druck in mm p	Geschwindigkeitskonstante k
0	744·94	—
3·5	779·75	0·01217
4·5	792·05	0·01305
6·5	817·87	0·01456

[1]) loc. cit. S. 48. [2]) Diese Zeitschr. **12**, 155.

[3]) Siehe Studien zur chemischen Dynamik, S. 2; auch Kooy, l. c.

Zeit in Stunden t	Druck in mm p	Geschwindigkeits-konstante k
7·5	829·72	0·01495
9	847·99	0·01563
10·5	865·84	0·01623
12	880·89	0·01643
15	912·62	0·01732

Die Gefässwand hatte sich vollständig mit Arsen bedeckt.

Der Apparat wurde nun an der Luftpumpe evakuiert und aufs neue mit trocknem Arsenwasserstoff gefüllt, worauf die Erhitzung fortgesetzt wurde.

Tabelle 2.

0	733·32	—
5·5	805·78	0·01738
6·5	818·11	0·01757
8	835·34	0·01770
9·5	850·15	0·01754

Ich möchte besonders betonen, dass das nämliche Resultat in etwa dreissig unabhängigen Versuchen erhalten wurde, bei welchen verschiedene Glasarten als Material der Gefässe, in welchen die Erhitzung stattfand, zur Verwendung kamen.

Wie die Tabelle zeigt, wurde die Geschwindigkeit erst konstant, nachdem die Gefässwand sich völlig mit dem festen Reaktionsprodukt (Arsen) bekleidet hatte.

Während des Erhitzens findet also selbst bei einer Reaktion, wie die beschriebene, welche in weiteren Stadien ihres Verlaufes einen normalen Gang aufweist, eine allmähliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit statt.

A fortiori wird solches der Fall sein, wo es sich, wie bei den Knallgasversuchen, um so lange Erhitzungsperioden (bis etwa 120 Stunden) handelt, wobei ausserdem die Gefässwand sich nicht mit einem festen Produkt bekleidet.

Wo nun unter der Annahme von $n = 9$ (resp. 12) für k auch nach so langen Erhitzungen von Herrn Storch ein sehr konstanter Wert berechnet wird, so weist solches gerade darauf hin, dass die Prämisse, welche der Rechnung zu Grunde gelegt worden ist ($n = 9$ resp. $= 12$), nicht richtig sein kann.

Man könnte dieses Ergebnis auch folgendermassen zum Ausdruck bringen.

Erfahrungsgemäss ist die Reaktionsgeschwindigkeit (bei vielen Gasreaktionen) u. a. eine Funktion der Beschaffenheit der Gefässwände.

Da nun in der Differentialgleichung

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \qquad (1)$$

eine solche Funktion gar nicht vorkommt, so wird man, unabhängig von dem Wert von n, die experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die Gleichung (1) vorstellen können[1]).

Da nun nach dem vorangegangenen die Annahme einer neun- resp. zwölfmolekularen Reaktion bei der Bildung des Wassers unberechtigt erscheint, ist damit jeder theoretische Erklärungsversuch (wie z. B. die Einführung des Begriffs von Abkühlungs- resp. Erwärmungsmolekülen) dieser Erscheinungen besonders mit Rücksicht auf die geringe experimentelle Durchforschung des Gebiets als verfrüht anzusehen.

Eine Untersuchung des betreffenden Vorganges bei veränderlichem Volum in der Weise, wie eine solche bei anderen Reaktionen von van't Hoff[2]), Noyes und Scott[3]) ausgeführt worden ist, dürfte hier lohnend sein.

[1]) Erst wenn durch besondere Kunstgriffe, wie z. B. Überziehung der Gefässwände (siehe oben) diese Funktion verschwindet (resp. dasjenige, was wir Störungen im Reaktionsverlauf nennen), kann n mittels dieser Gleichung berechnet werden.

[2]) Studien zur chemischen Dynamik, S. 105.

[3]) Ibid. S. 108.

Amsterdam, Chemisches Universitäts-Laboratorium, April 1896.

Ueber eine Kompensationsmethode der Gasometrie.

Von

Carl von Than[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

In meinen gasometrischen Arbeiten habe ich gelegentlich von einer Methode gesprochen, in welcher sozusagen alle Beobachtungsfehler sich kompensieren, und daher die damit erzielten Resultate sehr genau sind.

Bunsens einfache und klassische Methode hat einige Schattenseiten, die sich geltend machen, wenn man sehr viele Gasanalysen auszuführen hat, sofern diese viel Zeit und ein Zimmer von konstanter Temperatur beanspruchen. Ausserdem erlangt man die Resultate bei einigermassen verwickelten Analysen erst oft nach langwierigen Berechnungen. Man hat sich schon vielfältig bemüht, die gasometrischen Methoden rascher zu gestalten, dies ist auch in vielen Fällen erreicht worden, doch meistens auf Kosten der Genauigkeit. Die gewöhnlichen Fehlerquellen bei den gasometrischen Beobachtungen sind bekanntlich die folgenden. Beansprucht man eine grössere Schärfe, so ist bei der Volumenmessung der Gase die genaue Beobachtung der Temperatur und des Druckes mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Abgesehen von den konstanten Fehlern der Thermometer und deren trägem Gang steht es ausser allem Zweifel, dass bei gewöhnlichen und rascheren Ablesungen die Temperatur des Gases im Eudiometer genau genommen nie dieselbe ist wie jene des Thermometers, wenn die Temperatur des Zimmers auch nur wenig schwankend ist, da das Gas und das Thermometer mit sehr ungleicher Geschwindigkeit zu dem Temperatur-Gleichgewichte gelangen. Wenn man daher die Reduktion bezüglich der Temperatur durch Rechnung ausführt, so begeht man immer einen kleinen Fehler, welcher in dem Falle nicht gering zu schätzen ist, wenn man die absolute (d. i. die Gewichts-) Menge des Gases benötigt. Dieser Fehler ist hauptsächlich dann von Belang, wenn man die Gase wie gewöhnlich in feuchtem Zustande abmisst, da das Gleichgewicht des gesättigten Dampfes noch weniger mit den Schwankungen des Ther-

[1]) Vorgetr. in der Sitzung der III. Klasse der ungar. Akad. am 20. April 1896.

mometers Schritt halten kann. Bunsen hat bei seinen grundlegenden Luftanalysen[1]) diese Fehler dadurch beseitigt, dass er bei Benutzung sehr grosser Eudiometer die Ablesung eines jeden Gasvolumens in stündlichen Intervallen dreimal wiederholte; das aus diesen Beobachtungen berechnete Mittel ergab den genauen Wert.

Eine zweite Fehlerquelle liegt in der Beobachtung der Höhe der Quecksilbersäulen des Eudiometers und des Barometers, sowie in der Temperaturkorrektion derselben auf Grund der thermometrischen Ablesungen. Bei genauen Ablesungen ergiebt sich die Höhe des mit einem Fernrohr direkt abgelesenen Meniskus des Quecksilbers sehr verschieden, je nach dem Stande der Sonne und der Richtung der Reflexbeleuchtung des Meniskus[2]). Einen bedeutenderen Fehler begeht man bei der Temperaturkorrektion, da der kleine Körper des Thermometers und die grosse Masse des Quecksilbers im Eudiometer in dem Temperaturausgleich ebenfalls keinen Schritt halten; ausserdem hat die Quecksilbersäule im Eudiometer in verschiedenen Höhen eine etwas verschiedene Temperatur.

Noch gröbere Fehler entspringen aus der Verwendung von festen Absorptionsmitteln, wie z. B. der aus Kaliumhydroxyd, aus Gips, Manganhyperoxyd, Kohle oder Papier-maché u. dergl. angefertigten Kugeln. Diese nehmen ausser den zu absorbierenden unbekannte Mengen auch der anderen Gase auf. In manchen Fällen verursachen diese den entgegengesetzten Fehler, indem sie einen Teil der in ihnen vorher enthaltenen Luft im verdünnten Raume des Eudiometers loslassen. Bei der Absorption erhält man genauere Resultate, wenn man ausgekochte Lösungen von bekanntem Gehalt und Tension anwendet, namentlich wenn man auch die etwa durch dieselben absorbierten fremden Gase mit Hilfe ihrer Absorptionskoëffizienten in Rechnung zieht.

Bei gewöhnlichen, hauptsächlich aber bei technischen Gasanalysen vernachlässigt man obige Korrektionen, sofern die praktische Bedeutung derselben mit der verwendeten Zeit und Mühe in keinem Verhältnis stehen. In wissenschaftlicher Beziehung ist aber die Begründung einer möglichst scharfen gasometrischen Methode sehr wünschenswert. Abgesehen von den analytischen Gesichtspunkten genügt es hervorzuheben, dass neuerdings die gasometrischen Methoden berufen sind, in manchen Fragen eine wichtigere Rolle zu spielen, als dies bisher der Fall war. So z. B. bei der Untersuchung der Dissociationserscheinungen der Gase

---

[1]) R. Bunsen, Gasometrische Methoden (2. Aufl.), S. 92.

[2]) Carl v. Than, Thermochemische Untersuchungen: Wied. Ann. **13**, 95.

und den Abweichungen derselben von den Gasgesetzen, sowie in der Bestimmung der Dichte u. s. w. Wenn derartige Methoden neben der Schärfe auch rasch ausführbar sind, so wären dieselben auch in Bezug auf Anwendbarkeit für praktische Zwecke sehr wertvoll.

Zufolge dieser Überlegungen und im Interesse meiner eigenen Arbeiten bei Verfolgung einiger neuer Gase bemühte ich mich seit Jahren, die Methode von Bunsen den obigen Anforderungen entsprechend umzugestalten, was mir, wie ich glaube, auch ziemlich gut gelungen ist. Das Studium dieser neuen Methode ist zur Zeit noch nicht völlig abgeschlossen. Ich beabsichtige, die Details desselben bei einer späteren Gelegenheit der geehrten Akademie ausführlicher darzulegen.

Der Methode liegt das Prinzip zu Grunde, dass man bei der Bestimmung des Normalvolumens der zu messenden Gase mit möglichst wenig Beobachtungen eine jede Korrektion und Rechnung durch Kompensation eliminiert.

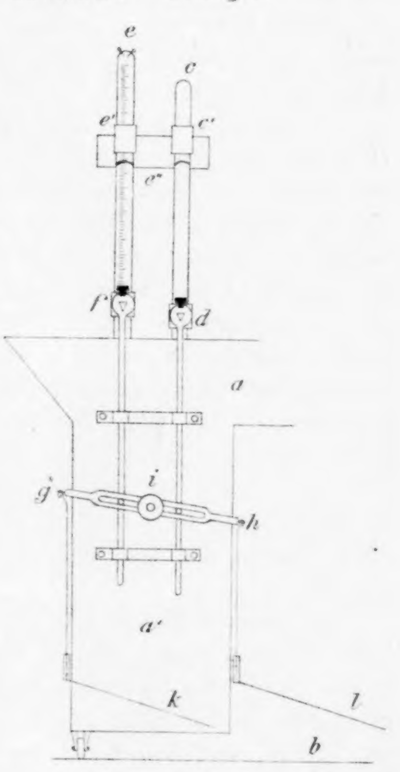


Fig. 1.

Das wesentliche an der von mir konstruierten gasometrischen Kompensationsvorrichtung ist aus der beigefügten schematischen Zeichnung (Fig. 1) verständlich. Die aus Gusseisen angefertigte dünnwandige Quecksilberwanne besteht aus dem oberen Teil der eigentlichen Wanne *a* und aus einem nach unten gehenden grösseren Gefäss *a'*, welches mit sehr dichtem und wohlgetrocknetem Ahornholz ausgefüllt ist. Diese Holzfüllung ist mit einem aus Kautschuk und Kolophonium verfertigten Kitte luftdicht an die Wandung des gusseisernen Gefässes angekittet, und ausserdem mit Schrauben an die Wand befestigt. In die Holzfüllung sind zwei vertikale cylindrische Löcher eingebohrt, deren Durchmesser 2·5 cm und die Tiefe 35 cm beträgt. Die Holzfüllung dient dazu, dass man die Wanne mit wenig Quecksilber füllen könne, und damit die in die Bohrungen versenkten Eudiometer der Zerbrechlichkeit wegen nicht

mit Eisen, sondern mit Holz in Berührung kommen sollen. In die mit Quecksilber angefüllte Wanne stellt man mit Hilfe der zwei eisernen Halter *d* und *f*, welche mit Kork gefüttert sind, einerseits das Kompensationsrohr *c*, andererseits das Eudiometer *e* so ein, dass beide Röhren in der Richtung der Axe der Bohrungen fixiert werden. Die Kompensationsröhre enthält über dem Quecksilber eine genau abgemessene Menge von reinem Stickstoffgas. Man könnte auch eine beliebige Menge des Stickstoffes anwenden, wenn es sich nur um relative Messungen handelt, will man aber bei den Ablesungen absolute Werte erlangen, dann muss man auch die absolute Menge des Stickstoffes ein für allemal genau bestimmen. Zu diesem Zwecke konstruierte ich einen kleinen Apparat, mit dessen Hilfe man in wenigen Minuten ganz genau so viel Gas abmessen kann, dessen Normalvolumen gerade 10 ccm beträgt. Auf die Kompensationsröhre sind vier feine kreisförmige Linien aufgetragen, welche respektive 12·5—14·28—20·0 und 50 ccm Volumen entsprechen. Hebt man oder senkt man die Kompensationsröhre, so dass der Meniskus des Quecksilbers eines der Striche eben berührt, so beträgt der Druck des Stickstoffes nahezu 0·8, 0·7, 0·5 oder 0·2 Atmosphäre. Das Eudiometer *e* ist genau in 0·1 ccm geteilt. Es ist vorteilhaft, wenn dasselbe aus derselben Glassorte angefertigt ist, wie die Kompensationsröhre, und die Dimensionen der beiden Röhren annähernd gleich sind. Bei der Kalibrierung der Röhren ist es zweckmässig, wenn unten an die Röhren ein Hahn mit einer Schuller-Warthaschen Spitze ohne Kapillardepression angeschmolzen ist. Man lässt das Quecksilber durch diese Spitze in ein gewogenes Gefäss herabfliessen und beobachtet den Meniskus in seiner natürlichen Lage, so dass die Korrektion überflüssig wird. Während des Kalibrierens muss oben an den Röhren ein verdicktes Kapillarrohr offen bleiben, das man erst nach Beendigung der Kalibrierung zuschmilzt.

Die eisernen Halter *d* und *f*, welche die beiden Röhren in vertikaler Richtung tragen, sind an zwei abwärtsgehende Stangen befestigt, welche durch zwei Führungen hindurchgleiten. Die an die Stangen angebrachten runden Stifte greifen in den durchbrochenen Hebelarm *gh* ein. Dreht man den Hebel um die Axe *i*, so senkt sich eine der Röhren, während die andere gehoben wird. An den Enden dieses Hebels sind Rebschnüre *gk* und *hl* befestigt, welche über Rollen hindurch zu dem 2 m entfernt aufgestellten Fernrohr hinlaufen. Die Schnüre sind hier auf zwei Wellen gewickelt, welche mit einem Drehrade und Bremse versehen sind. Man kann auf diese Art das Heben oder Senken der beiden Röhren vom Fernrohr aus mit grosser Präzision verrichten.

Das Fernrohr ist an einem vertikalen, mit Stellschrauben versehenen Stativ verschiebbar, mit Wasserwage und Mikrometerschraube ausgestattet, so dass es an beliebiger Stelle des Statives genau horizontal eingestellt werden kann. Das Stativ besteht aus einer meterhohen eisernen Röhre, welche von einer zweiten vernickelten Röhre so umhüllt wird, dass die innere Röhre wie bei den Kathetometern der äusseren Röhre zur Führung dient. Diese Art Führung gewährt volle Sicherheit dafür, dass bei der Drehung um die Axe des Statives das Fernrohr genau in demselben horizontalen Niveau verbleibt. Diese Drehung verrichtet man mit einer endlosen Schraube, welche in ein Zahnrad eingreift und welche am unteren Ende des äusseren Stativrohres konzentrisch angebracht ist.

Nachdem das zu messende Gas in das Eudiometer *e* eingeführt wurde, stellt man die Kompensationsröhre in den Halter *d* so ein, dass der Meniskus des Quecksilbers um 1—2 mm tiefer zu stehen kommt als jener Teilstrich (z. B. der mit 0·5 bezeichnete), mit welchem man die Ablesung ausführen will. Dann fixiert man das Eudiometer mit Hilfe des Halters *f* in der Weise, dass die Höhe des Quecksilbers nahezu dasselbe Niveau erreicht, wie in der Kompensationsröhre. Man setzt nun den die Beleuchtung regulierenden Schirm auf, welcher an einer vertikalen Stange verschiebbar ist. Dieser Schirm besteht aus zwei mattgeschwärzten Blechcylindern e' und c'. Diese Röhren werden so fixiert, dass bei der Ablesung ihr unterer Rand um 4—5 mm höher zu stehen kommt, als der Meniskus des Quecksilbers. An die gegen das Fenster zugekehrten Seiten der beiden Röhren ist ein kleiner Rahmen e'' befestigt, über welchen feines Cigarettenpapier ausgespannt ist. Durch dieses Papier hindurch wird der Raum zwischen dem Schirm und dem Meniskus mit diffusem Lichte so beleuchtet, dass ein jeder störende Reflex ausgeschlossen ist. Nach etwa 5—10 Minuten gleicht sich die Temperatur der beiden Röhren aus, dann macht man die Ablesung folgendermassen. Man richtet das Fernrohr auf die Kompensationsröhre *c*, durch Auf- und Abwickeln der Schnüre *k* und *l* schiebt man die Kompensationsröhre so weit abwärts, dass der Scheitelpunkt des Meniskus den eingeätzten kreisförmigen Strich der Röhre gerade berührt. Bei jeder derartigen Einstellung muss darauf geachtet werden, dass der Meniskus von unten nach oben aufsteigend den Strich berührt, denn nur in diesem Falle sind die Einstellungen genau. Hierauf stellt man den Kreuzfaden des Fernrohrs auch genau auf die oberste Kuppe des Meniskus ein. Ist dies geschehen, dann dreht man das Stativ mit Hilfe der unten angebrachten Schraube ohne Ende, um die vertikale Axe

etwa 2—3° nach links, so dass der Meniskus des Eudiometers *e* in der Mitte des Gesichtsfeldes scharf erscheint. Dieser Meniskus wird gewöhnlich 1—2 mm höher liegen als das Fadenkreuz. Nun stellt man durch Senken des Eudiometers mit Hilfe der beiden Schnüre *k* und *l* dasselbe so ein, dass das Fadenkreuz den Meniskus genau berührt, und liest dann das Volumen des Gases ab. Während dieser Verrichtungen muss man natürlich sehr darauf achten, dass das Fadenkreuz genau in derselben horizontalen Ebene verbleibt. Dies wird dadurch erreicht, dass man während der Ablesung das Fernrohr nicht berührt, und dass man bei der Einstellung des Fernrohrs die Schraube ohne Ende immer in demselben Sinne, also z. B. immer von rechts nach links dreht, wodurch die Fehler des toten Ganges vermieden werden. Zur Kontrolle der Einstellung ist es ratsam, das Fernrohr noch einmal auf die Kompensationsröhre einzustellen. Hat sich durch Zufall nichts geändert, so müssen der Meniskus, der Teilstrich und das Fadenkreuz wieder genau zusammenfallen.

Die Theorie der Methode ergiebt sich aus der folgenden einfachen Überlegung. Wenn man das im Eudiometer abgelesene Volumen des Gases mit V, den unbekannten Druck und die Temperatur desselben mit P und t bezeichnet; während dieselben Werte des im Kompensationsrohr enthaltenen Stickstoffgases mit denselben gestrichenen Buchstaben ausgedrückt werden, so ergiebt sich:

das normale Volumen des Gases im Eudiometer $V_n = \frac{VP}{0{\cdot}76\,(1+\alpha t)}$ (1)

das n. Vol. des Stickstoffes im Kompensationsrohr $V_n' = \frac{V'P'}{0{\cdot}76\,(1+\alpha t')}$ (2)

Überlegt man, dass während der Ablesung der Druck und die Temperatur beider Gase gleich also $P = P'$ und $t = t'$ ist, so folgt durch einfache Division

$$\frac{V_n}{V_n'} = \frac{V}{V'} \text{ woher } V_n = \frac{V_n'}{V'}\,V. \qquad (3)$$

Man erhält daher das normale Volumen des Gases (V_n), wenn man das bei der Ablesung beobachtete Volumen desselben V mit dem konstanten Faktor $\frac{V_n'}{V'}$ multipliziert. V_n' ist das bekannte normale Volumen des im Kompensationsrohr enthaltenen Stickstoffes, welches in unserem Falle = 10 ccm beträgt, V' aber ist das thatsächliche Volumen desselben Gases, d. i. der Rauminhalt des Kompensationsrohres bis zu dem betreffenden Teilstriche desselben. Diesen Rauminhalt haben wir aber so gewählt, dass derselbe in einem einfachen rationalen Verhältnisse zum normalen Volumen ist. Der Wert des konstanten Faktors $\frac{V_n'}{V'}$ ist da-

her in unserem Falle, je nachdem man die Ablesung beim obersten (12·5 ccm), bei dem zweiten (14·286 ccm), dritten (20 ccm) oder dem untersten Teilstrich (50 ccm) ausgeführt hat, gleich 0·8, 0·7, 0·5, respektive 0·2. Das am Eudiometer abgelesene Volumen des Gases V multipliziert man einfach mit dem betreffenden Faktor, um das normale Volumen des Gases in Kubikcentimetern zu erhalten. Eine jede weitere Rechnung fällt vollständig weg.

Bei der Explosion wird das Eudiometer auf einen kleinen mit einer dicken Kautschukplatte ausgefütterten gusseisernen Teller gestellt, welcher in die hölzerne Bohrung passt. Das Eudiometer wird mit Hilfe eines daneben angebrachten Statives und Halters in der gewohnten Weise an die Kautschukplatte fest angedrückt.

Liest man das Volumen der Gase im feuchten Zustande ab, so giebt man vor der Einfüllung des Quecksilbers in das Kompensationsrohr sowohl wie das Eudiometer einen Tropfen Wasser. Die Ablesung geschieht gerade so wie vorher. Etwas abweichend geschieht die Ablesung, wenn man eine Absorption mit mehreren Kubikcentimetern einer Flüssigkeit z. B. mit einer Lösung von Kalilauge ausführt. Die Lauge führt man mit der von mir konstruierten Präzisionspipette in das Eudiometer ein[1]). Dann kennt man sehr genau das Volumen der eingeführten Lauge, nach der Ablesung am Quecksilbermeniskus zieht man das Volumen der Lauge ab, wodurch man das Volumen des feuchten Gases erhält. Die Ablesung selbst geschieht folgendermassen. Man stellt das Fadenkreuz zuerst auf den Meniskus des feuchten Kompensationsrohres wie früher ein. Nachdem das Fernrohr auf das Eudiometer gerichtet worden, liest man die Höhe der Absorptionsflüssigkeit ab. Es sei das spezifische Gewicht dieser Lösung s, die Höhe der Flüssigkeitssäule betrage n Skalenteile, dann stellt man das Eudiometer so ein, dass das Fadenkreuz um $\frac{n \, . \, s}{13{\cdot}56}$ Skalenteile über dem Meniskus des Quecksilbers zu stehen kommt. Die Tension der Lauge im Eudiometer hat einen anderen Wert, als die Tension des Wassers im Kompensationsrohr. Man korrigiert den hierdurch entstehenden Fehler, indem man die rechte Seite der Gleichung (3) mit $\frac{P_n - l}{P_n - v}$ multipliziert.

[1]) Diese besteht aus einer S-förmig gekrümmten geteilten Pipette, deren hinteres Ende mit einem abnehmbaren mit Quecksilber gefüllten Gefässchen verbunden ist. Wenn man in das Gefässchen hineinbläst, so drückt das Quecksilber die gewünschte Laugenmenge aus der Pipette heraus. Aus dem Gewichtsverluste des Quecksilbers ermittelt man mit grosser Genauigkeit das Volumen und die Menge der herausgedrückten Lauge (Termeszett. Közlöny **17** (1885).

Hier bedeutet P_n den Druck der feuchten Gase, l die Tension der Lauge, v dieselbe des Wassers, beide für etwa 15—20°. Nehmen wir den bei uns herrschenden durchschnittlichen Barometerstand zu 750 mm an, und gesetzt den Fall, dass die Ablesung bei 0·8 Atm. (am obersten Teilstrich des Kompensationsrohres) geschah, während die Absorption mit einer 0·5 normalen Kalilauge ausgeführt worden ist. Dann ergiebt sich für den obigen Korrektionsfaktor der folgende Wert:

$$\frac{P_n - l}{P_n - v} = \frac{0{\cdot}8 \times 750 - 11{\cdot}45}{0{\cdot}8 \times 750 - 12{\cdot}7} = 1{\cdot}002.$$

In diesem Falle muss also das abgelesene Volumen des Gases noch mit dieser einfachen Zahl multipliziert werden.

Zum Belege der Genauigkeit des Verfahrens habe ich einige Analysen durch meine Schüler ausführen lassen. Die Ausführung geschah unter meiner Aufsicht ohne besondere Vorsichtsmassregeln in einem Zimmer, welches während der Ausführung der Versuche zum Teil ungeheizt, zum Teil mit einem Sulzerschen Dampfwasserofen geheizt war. Hier folgen die Ergebnisse.

Luftanalyse am 27. und 28. Novbr. 1892 (Herr G. **Buchböck**).

1. Versuch.

	v	$\frac{V_n'}{v'}$	V_n	
Angewandte feuchte Luft	71·31 cm³	0·7	49·92	(α)
Mit Wasserstoffgas	113·00	0.8	90·40	(β)
Nach der Explosion	84·32	0·7	59·02	(γ)

2. Versuch.

Angewandte feuchte Luft	70·40	0·7	49·28	(α)
Mit Wasserstoffgas	115·08	0·8	92·06	(β)
Nach der Explosion	87·33	0·7	61·13	(γ)

Hiernach ergiebt sich die Zusammensetzung der von Kohlensäure befreiten trockenen Luft nach den Formeln:

		Versuch 1	Versuch 2
$O = \frac{100(\beta - \gamma)}{3\alpha}$	Sauerstoff	20·95	20·92
$N = \frac{100(\alpha - O)}{\alpha}$	Stickstoff (und Argon)	79·05	79·08

Nach den mit grosser Sorgfalt ausgeführten Analysen von **Bunsen**[1]) ergiebt sich die mittlere Zusammensetzung der Luft aus 26 Analysen, in denen der Sauerstoffgehalt zwischen den äussersten Grenzen 20·84 bis 20·97% schwankte, zu

[1]) Gasometrische Methoden (2. Aufl.), S. 85.

Sauerstoff	20·921
Stickstoff	79·079
	100·000

Man sieht aus diesen Daten, dass die von mir beschriebene Methode sehr scharf genannt werden kann, um so mehr, da die Versuche nicht mit ausserordentlicher Sorgfalt ausgeführt worden sind. Wie genau die Kompensation stattfindet, auch im Falle die Gase feucht abgelesen werden, während die Temperatur des Zimmers um einige Grade schwankte, geht aus folgenden Angaben hervor. Herr Buchböck hat das Volumen des rückständigen Gases mehreremal abgelesen, und zwar anfangs in dem ungeheizten Zimmer, und setzte die Ablesungen auch während der Heizung fort, mit der einzigen Vorsicht, dass zwischen dem Wasserofen und dem Apparat eine mit Leinwand und Papier überzogene spanische Wand aufgestellt war.

	zur Zeit	t	V	$\frac{V_n'}{v'}$	V_n
In dem ungeheizten Zimmer war	11° 15′	12·9°	84·32	0·7	59·02
„ „ „ „ „	11° 25′	12·85	84·31	0·7	59·02
Zur Beginne der Heizung	11° 40′	13·4	84·30	0·7	59·01
Während der Heizung	11° 50′	13·8	84·30	0·7	59·01
„ „ „	11° 55′	13·8	84·30	0·7	59·01
„ „ „	12° 5′	14·3	84·31	0·7	59·02
„ „ „	12° 15′	14·7	84·31	0·7	59·02
Nach dem Aufhören der Heizung	12° 35′	14·6	84·31	0·7	59·02
„ „ „ „ „	12° 55′	14·5	84·31	0·7	59·02

Als Beispiele für Gasanalysen mit verwickelteren Operationen teile ich von Herrn A. Frankfurter ausgeführte Analysen des Kohlenoxydes und Äthylens mit. Diese Gase wurden mit überschüssigem reinen Sauerstoff verbrannt, die Kohlensäure mit einer 1·5-normalen Kalilösung absorbiert. Aus dem Mittel aller Volumbeobachtungen wurden die theoretischen Werte berechnet und mit den direkt gefundenen verglichen. Das Äthylen wurde mit besonderer Sorgfalt von seinen polymeren dadurch gereinigt, dass man das Gas durch luftfreien Alkohol absorbieren liess und dann durch Kochen dieser Lösung wieder ausgetrieben, die Alkoholdämpfe zuletzt mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt hat. Die Resultate sind in den nebenanstehenden Tabellen zusammengestellt.

Analyse des Kohlenoxydes.

Versuch 1.

	gef.	ber.	Diff.
Kohlenoxyd	v = 26·019	26·026	— 0·007
Kontraktion	c = 13·069	13·013	+ 0·056
Absorption	a = 25·971	26·026	— 0·055
Verbrannter Sauerstoff	0 = 13·021	13·013	+ 0·008

Versuch 2.

		gef.	ber.	Diff.
Kohlenoxyd	v =	28·385	28·418	— 0·033
Kontraktion	c =	14·273	14·209	+ 0·064
Absorption	a =	28·355	28·418	— 0·063
Verbrannter Sauerstoff	0 =	14·243	14·209	+ 0·034

Analyse des Äthylens.

Versuch 1.

		gef.	ber.	Diff.
Äthylen	v =	5·216	5·233	— 0·017
Kontraktion	c =	10·448	10·466	— 0·018
Absorption	a =	10·483	10·466	+ 0·017
Verbrannter Sauerstoff	0 =	15·715	15·699	+ 0·016

Versuch 2.

		gef.	ber.	Diff.
Äthylen	v =	5·684	5·656	+ 0·028
Kontraktion	c =	11·280	11·312	— 0·032
Absorption	a =	11·317	11·312	+ 0·005
Verbrannter Sauerstoff	0 =	16·913	16·968	— 0·055

Man sieht, dass die Zahlen recht gut stimmen, obwohl die Analysen auch nicht mit besonderer Sorgfalt ausgeführt waren. Die Ablesungen geschahen zum Teil bei Tagesbeleuchtung, zum Teil abends, wobei die Röhren durch eine weit hinter demselben aufgestellte Gasflamme beleuchtet waren.

Der Vorteil der Methode über die bisher angewendeten Verfahren besteht hauptsächlich darin, dass man bei der Volumenmessung der Gase durch eine einzige Beobachtung unmittelbar den richtigen Wert erhält. Die vorher beschriebene Art der Anwendung des Kompensationsrohres macht die unmittelbare Beobachtung des Druckes und der Temperatur, sowie der damit verbundenen Korrektionsrechnungen überflüssig. Wie auch der Druck und die Temperatur der Umgebung sich ändern mögen, da dieselben das Eudiometer und das Kompensationsrohr in gleicher Weise beeinflussen, gleicht dieser Umstand alle von diesen Änderungen herrührenden Fehler der gewöhnlichen Art der Beobachtung vollständiger aus, als dies durch die viel Mühe und Zeit beanspruchenden Korrektionsrechnungen erreichbar ist. Das beschriebene Verfahren ist meiner Erfahrung nach sowohl in Bezug auf Präzision wie auch der Raschheit und Bequemlichkeit der Ausführung den bisherigen Methoden weit überlegen.

Im vorhergehenden habe ich nur den wesentlichsten Teil des Apparates beschrieben. Der ganze Apparat besteht aus drei den beschriebenen ähnlichen Quecksilberwannen, welche radial gruppiert durch eine kreisförmige Rinne miteinander verbunden sind. Die Gas enthalten-

den Röhren können vermittelst der mit Quecksilber angefüllten Rinne aus der einen Wanne in die andere leicht überführt werden. Die beiden anderen Wannen dienen zur Aufbewahrung der Kompensationsröhren in Reserve, sowie zur Überführung der Gase aus einem Gefäss in passende andere, ferner um die Absorptionen und die qualitativen Untersuchungen der Gase u. s. w. zu verrichten. Diese Wannen sind auch mit Holz gefüttert, die Bohrungen sind aber weniger tief, als jene der Hauptwanne, so dass zur Anfüllung des ganzen Apparates höchstens 25 kg Quecksilber genügen. Der mittlere Teil des Apparates ist ganz von derselben Konstruktion, wie die von mir im Jahre 1885 beschriebene Revolverquecksilberwanne [1]). Dieser Teil des Apparates dient dazu, damit man in den kreisförmig aneinander gereihten Eprouvetten und Gasometern die Gase auffangen und aufbewahren könne. Der mittlere Teil ist samt den Haltern und den Eprouvetten in der kreisförmigen Rinne drehbar, so dass man ein jedes der Gefässe in irgend eine der drei Wannen bequem überführen kann.

Über die genaue Adjustierung des Apparates, sowie über die Anwendung desselben zu den eingangs erwähnten Untersuchungen werde ich bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher berichten. Gegenwärtig begnüge ich mich damit, die Anwendbarkeit desselben zur Bestimmung der Dichte der Gase zu zeigen.

Zur Dichtebestimmung der Gase dient das leichte Glasgefäss *d* Fig. 2, welches oben und unten durch zwei kleine Glashähne *c* und *a* luftdicht verschliessbar ist und am unteren Ende mittels eines Schliffes auf das Eudiometer *e* aufgesteckt werden kann. Der Inhalt des Gefässes *d* beträgt etwa 100—120 ccm, und ist das Volumen desselben zwischen den beiden Hähnen mit Quecksilber genau kalibriert. Das Gewicht des luftleeren Gefässes wird ein für allemal genau bestimmt. Beim Gebrauche füllt man dies Gefäss in bekannter Weise mit dem zu untersuchenden Gase, ohne Beachtung der Temperatur und des Druckes. Dann schliesst man beide Hähne ab und bestimmt das Gewicht des darin enthaltenen Gases nach halbstündigem Verweilen auf einer guten Wage. Zu diesem Behufe verwendet man das Taragefäss *f*, welches aus derselben Glassorte angefertigt ist und nahezu dasselbe Gewicht und Volumen hat, wie das Gefäss *d*. Die Gewichtsdifferenz beider Gefässe wird ein für allemal festgestellt. Die Wägung wird nach dem Verfahren von Borda mit Schwingungsbeobachtungen möglichst genau ausgeführt. Auf diese Art werden die Fehler der Gewichtsbestimmung

---

[1]) Terménessuvománys Közlöny **17**, 204.

bis auf verschwindend kleine Differenzen kompensiert. Das gewogene Gefäss d steckt man jetzt mittels des Schliffes auf das Eudiometer e auf, welches in der vorher beschriebenen Wanne aufgestellt, bis b' mit Quecksilber gefüllt ist. Man pumpt jetzt durch den Hahn b den Raum zwischen abb' luftleer aus. Dieser Raum ist auskalibriert und ist in die auf 0·1 ccm bezogene Skalenteilung des Eudiometers mit eingerechnet. Hiernach schliesst man den Hahn b, öffnet zuerst den unteren Hahn von d, nämlich a, dann b'. Das Gas dehnt sich jetzt aus und drückt

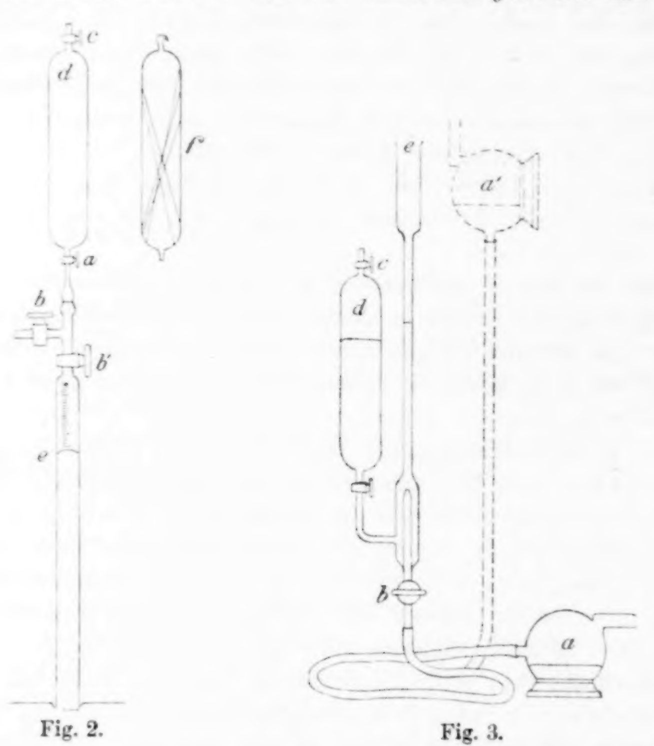


Fig. 2. Fig. 3.

das Quecksilber um 3—4 cm etwa bis e herab, dann wird mit Anwendung des Kompensationsrohrs das normale Volumen des Gases in der früher beschriebenen Weise abgelesen. Man verwendet hierzu ein Kompensationsrohr mit 10 ccm trocknem Stickstoff und stellt dasselbe auf den Teilstrich 0·8 Atm. ein. Auf diese Art hat man das Gewicht und das Volumen des Gases ermittelt, die Dichte desselben erhält man durch eine einfache Division ohne irgend welche Korrektionsrechnungen.

Wie man sieht, besteht die ganze Dichtebestimmung aus einer Wägung und aus einer Ablesung des Volumens. Diese sind rasch aus-

führbar und genau, denn wenn man einige Sorgfalt anwendet, kompensieren sich die Beobachtungsfehler sozusagen von selbst, auch fällt der umständlichere Teil der Rechnungen ganz weg. Das ganze Verfahren beansprucht samt der Berechnung höchstens 2 Stunden. Herr Frankfurter hat ohne vorhergehende Einübung die Dichte des Kohlendioxydes nach dem angegebenen Verfahren in zwei Versuchen bestimmt. Er hat folgende Werte gefunden 1·5265 und 1·5228, wobei er mit zwei verschiedenen Gefässen von etwa 120 ccm Inhalt arbeitete. Bunsen hat nach seiner Methode im Mittel aus 6 Versuchen, wobei er etwa 200 bis 300 ccm Gas verwendete, 1·5273 gefunden, während Régnault in seinen klassischen Arbeiten bei Verwendung von 10 Liter Gas die Dichte zu 1·52901 bestimmt hat. Wegen Mangels an einer grösseren Anzahl von genauer ausgeführten Beobachtungen konnte die Fehlergrenze des beschriebenen Verfahrens noch nicht festgestellt werden, es liegt aber ausser Zweifel, dass die Methode bei rascher Ausführung eine grosse Genauigkeit verspricht, namentlich wenn man etwas grössere Gefässe verwendet.

Anfangs verursachte der Umstand einige Schwierigkeiten, dass das Gewicht des Schmiermittels bei verschiedener Art des Schmierens der Hähne des Gefässes *d* einige Schwankungen ergab. Dieser Fehler ist beinahe gänzlich zu vermeiden, wenn die Enden der Hahnhülsen genau eben abgeschliffen werden, und man die Hähne mit einer Mischung aus Vaselin und Wachs gut einschmiert und dann möglichst fest in die Hülsen hineinsteckt. Auf diese Weise drückt sich der Überschuss des Schmiermittels heraus; putzt man dasselbe mit feiner Leinwand sorgfältig weg, so stellte sich nach vielen Versuchen heraus, dass die Gewichtsdifferenz der Hahnsalbe bei solcher Einrichtung nur Bruchteile des 0·1-Milligrammes ausmacht, daher getrost zu vernachlässigen ist.

Dies Verfahren hat ausser der Bequemlichkeit noch den Vorzug, dass man dazu eine geringe Gasmenge bedarf, und dass man dasselbe Gas, welches zur Dichtebestimmung diente, unmittelbar zur Analyse, zu Absorptionen und zu sonstigen Versuchen verwenden kann. Zu diesem Behufe verwendet man das Dichtegefäss als Gasometer in folgender Weise. Auf dem oberen Hahnrohr *c* des Gefässes *d* (Fig. 3) steckt man mittels eines Kautschukrohrs eine kapillare Gasleitungsröhre an. Dann füllt man das untere Hahnrohr von *d* mit einer Kapillarpipette mit Quecksilber an. Jetzt verbindet man dasselbe durch Kautschuk mit dem seitlichen Fortsatze der Röhre *e b*, welches vorher auch mit Quecksilber gefüllt worden, so dass keine Luft unter den Hahn geraten könne. Beide Teile werden dann in ein passendes Stativ in der Weise befestigt, wie

aus der Zeichnung ersichtlich. Man stellt dann das Quecksilberreservoir *a* in einen höher gelegenen Ring desselben Statives hinauf, so dass es in die Lage *a'* zu stehen kommt, füllt dann aus diesem Reservoir das Rohr *be* ganz mit Quecksilber an. Schliesst man den Hahn *b* und öffnet vorsichtig den unteren Hahn von *d*, so dringt das Quecksilber in *d* ein und presst das Gas etwas zusammen. In diesem Zustande ist der Apparat ein bequemes Gasometer. Will man daraus das Gas entnehmen, so öffnet man den oberen Hahn *c* und reguliert *b* in der Weise, dass das aus dem Reservoir *a'* abfliessende Quecksilber im Rohre *be* etwa um 1 cm höher zu stehen kommt als in *d*. Diese Niveaudifferenz bestimmt die Geschwindigkeit des Gasstromes, mit welcher wir das Gas hinaustreiben wollen; diese Geschwindigkeit bleibt ganz konstant, wenn der Hahn *b* richtig eingestellt ist. Ebenso verfährt man, wenn man das Gasometer *d* mit einem Gase füllen will. Zu diesem Behufe verbindet man die Gasleitungsröhre mit dem oberen Hahn *c* und stellt das Quecksilber-Reservoir von der oberen Lage *a'* in die untere *a*. Ich habe auch grössere derartige Gasometer konstruiert. Bei diesen Gasometern ist das aus starkem Glase angefertigte Gefäss *d* an die Niveauröhre *eb* direkt angeblasen. Das solide eiserne Stativ ist so konstruiert, dass das Gasometer samt dem Quecksilberreservoir zusammen verschiebbar und in beliebiger Höhe fixiert werden kann. Diese Gasometer haben sich als bequem bewährt, man kann in denselben die Gase Monate lang aufbewahren, ohne sich mit der Luft zu mischen.

Die Metallbestandteile aller beschriebenen Apparate hat R. Weber, der Maschinist meines Laboratoriums, die Glasbestandteile das glastechnische Institut des Herrn Dr. C. Kiss in Budapest ausgeführt. Alle Apparate sind in der gegenwärtigen Ausstellung zu sehen.

I. chemisches Institut der Universität in Budapest, am 20. April 1896.

Ueber die Beziehungen zwischen den Gesetzen der aktiven Massen und des osmotischen Druckes.

Von

A. A. Jakowkin.

In meiner Abhandlung: „Über die Dissociation polyhalogener Metallverbindungen in wässeriger Lösung"[1]) zeigte ich, dass im Falle der Dissociation einer Substanz in beliebigem Medium das Verhältnis der aktiven Masse eines der Dissociationsprodukte zu seiner gesamten Masse[2]) gleich ist dem Verhältnisse seiner Tension in irgend einem anderen Medium, das unmischbar ist mit dem ersteren, zu der Tension, welche nach dem Entfernen des anderen Dissociationsproduktes aus dem ersten Medium resultiert, vorausgesetzt, dass die Konzentration der zu verteilenden Substanz in diesem Medium unveränderlich bleibt.

Der Dissociationsgrad x ist gleich $\frac{a}{A} = \frac{c}{C}$, wo a die aktive Masse, A die gesamte Masse der zu verteilenden Substanz in dem ersten Medium; c die beobachtete Konzentration der Substanz in dem anderen Medium oder seine Tension; C diejenige Tension, welche bei derselben Masse der Substanz A in dem ersten Medium nach dem Entfernen des zweiten Dissociationsproduktes aus demselben resultiert. Z. B. ist bei der Verteilung des Broms zwischen dem reinen Wasser und Kohlenstofftetrachlorid bei 25°, wenn die Bromkonzentration in der ersten Phase 2·138 g, seine Konzentration in Kohlenstofftetrachlorid = 60·0 g[3]); lösen wir aber in einem Liter Wasser $^1/_{16}$-Mol von Kaliumbromid, so wird die Tension des Broms im Kohlenstofftetrachlorid auf 31·82 erniedrigt, bedingt durch die Bildung der dissociationsfähigen Verbindung KBr_3; unter diesen Bedingungen wird der Dissociationsgrad des Broms gleich $\frac{31{\cdot}82}{60{\cdot}0} = 0{\cdot}53$[4]) sein.

---

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 19.

[2]) Dieses Verhältnis wird gewöhnlich als „Dissociationsgrad" bezeichnet.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 589. [4]) Diese Zeitschr. **20**, 22.

Diese Regelmässigkeit, den Dissociationsgrad betreffend, gilt nur für den Fall eines unvollkommenen heterogenen Gleichgewichtes (z. B. beim Verteilen einer Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln). Dagegen im Falle eines vollkommenen heterogenen ist der Dissociationsdruck von der Konzentration der dissociierenden Substanz in dem ersten Medium unabhängig (z. B. im Falle der Dissociation des $CaCO_3$).

Diese Regelmässigkeit ist ganz unabhängig davon, ob wir das eine oder das andere Dissociationsprodukt der betreffenden Substanz ins Auge fassen. Nehmen wir an, wir untersuchen die Dissociation des Kaliumtribromid in $^1/_n$-Normallösung von KBr (entstanden nach der Gleichung $KBr + Br_2 \rightleftarrows KBr_3$), die Dissociationsisotherme wird durch die Gleichung

$$x(a-1+x) = kv(1-x)$$

gegeben[1]), wo x den Dissociationsgrad des Broms und a das einer Brommolekel entsprechende Quantum der Kaliumbromidmoleküle ausdrücken.

Wir wollen den Dissociationsgrad x' des Kaliumbromid näher betrachten. In diesem Falle wird die Gleichgewichtsisotherme durch die Gleichung

$$x'(a'-1+x') = k'v'(1-x')$$

ausgedrückt, wo a' die Molekelanzahl des Broms, welche einer Molekel des Kaliumbromid entspricht, und v' das Volum einer Kaliumbromidmolekel bezeichnet.

x' ist aber $= \frac{a-1+x}{a}$; $a' = \frac{1}{a}$ und $v' = \frac{v}{a} = n$. Daraus:

$$\frac{(a-1+x)}{a}\left(\frac{1}{a} - 1 + \frac{a-1+x}{a}\right) = k'n\left(1 - \frac{a-1+x}{a}\right),$$

oder

$$x(a-1+x) = k'an(1-x).$$

Folglich

$$k' = k.$$

Es folgt also, dass die Verwandtschaftskonstante k dieselbe bleibt, gleichviel ob wir den Dissociationsgrad des einen oder des anderen ihrer Produkte betrachten. Daher wird obengenannte Regelmässigkeit beobachtet, sowohl für das eine wie für das andere Dissociationsprodukt, vorausgesetzt, dass dasselbe befähigt ist, sich zwischen zwei miteinander unvermischbaren Lösungsmitteln zu verteilen. Die Verwandtschaftsgrösse und die Dissociationskonstante stehen in umgekehrtem Verhältnis: je grösser die Verwandtschaft, desto geringer die Dissociationskonstante und umgekehrt; z. B. für $KJ + J_2$ $k = 0{\cdot}001$; für $KBr + Br_2$ $k = 0{\cdot}06$; für $NaCl + J_2$ $k = 0{\cdot}4$; für $KCl + Br_2$ $k = 0{\cdot}7$ etc.[2]).

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 539. [2]) Diese Zeitschr. **20**, 19.

Endlich gilt die obengenannte Regelmässigkeit nur für den Fall, dass das Molekulargewicht der Substanz beim Übergang aus einer in die andere Phase unveränderlich bleibt, also bei der Unveränderlichkeit des Verteilungskoëffizienten, was gewöhnlich stattfindet, wenn die Konzentrationsveränderung unbedeutend ist.

Nehmen wir nun weiter an, dass die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz dem Gesetze der aktiven Massen unterliegt, d. h. die Lösung ein Dissociationssystem darstellt. In diesem Falle muss für die Lösungen die oben genannte Regelmässigkeit beobachtet werden, den Dissociationsgrad betreffend; es liegt auch hier ein unvollständiges heterogenes Gleichgewicht vor, da bei der Konzentrationsveränderung des flüssigen Mediums auch die Gaskonzentration (der partielle Dampfdruck des Lösungsmittels) sich verändert. Folglich: Das Verhältnis der aktiven Masse des Lösungsmittels (als eines Dissociationsproduktes, das in das andere Medium überzugehen befähigt ist) zu seiner gesamten Masse ist gleich dem Verhältnisse des partiellen Druckes des Lösungsmittels zum Druck des reinen Lösungsmittels, d. h. beim Übergang vom reinen Lösungsmittel zur verdünnten Lösung vermindert sich der Dampfdruck des Lösungsmittels um ebensoviel, um wie viel seine aktive Masse, bedingt durch die Wechselwirkung mit der gelösten Substanz, verringert wird. Nernst[1]) kam bei der Untersuchung der Beteiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reaktionen zu folgendem Schlusse: „Die aktive Masse eines Lösungsmittels ist bei konstanter Temperatur seinem Dampfdruck proportional.“ Folglich sind a, a', a'' . . . die aktiven Massen des Lösungsmittels, c, c', c'' . . . seine partiellen Dampfdrucke, so ist nach Nernst:

$$a = kc;\ a' = kc';\ a'' = kc'' \ \ldots$$

Nähert sich die aktive Masse des Lösungsmittels seiner gesamten Masse A, so nähert sich auch der partielle Dampfdruck dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels C, oder $A = kC$, und daraus

$$\frac{a}{A} = \frac{c}{C}.$$

Die oben genannte Regelmässigkeit ist also als unzertrennlich aufzufassen mit der Auffassung der Lösungen als der Produkte der Wechselwirkung, welche dem Gesetze der aktiven Massen unterliegen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 348.

Nehmen wir an, es bestehe folgendes Gleichgewicht der wässerigen Lösung:
$$A + H_2O \rightleftarrows A.H_2O,$$
wo A entweder die wasserfreie Substanz oder das bei gegebenen Verhältnissen nicht dissociierende Hydrat bezeichnet.

Die Lösungsisotherme wird durch die Gleichung
$$x(a - 1 + x) = kv(1 - x)$$
oder
$$\frac{c}{C}\left(a - \frac{C-c}{C}\right) = kv\left(\frac{C-c}{C}\right)$$
ausgedrückt, wo k die Verwandtschaftskonstante und v das Volum einer Molekel des Lösungsmittels ist, welches für verdünnte Lösungen konstant und gleich dem Lösungsvolum ist; für Wasser $v = 0{\cdot}018$ Liter; für C_2H_6O $v = 0{\cdot}046$ u. s. w.[1]).

Setzen wir für schwache Lösungen $\frac{C-c}{C} = \frac{C-c}{c}$, so haben wir
$$\frac{C-c}{C} = \frac{a}{1+kv} = \frac{n}{N(1+kv)},$$
wo n die Molekelzahl der gelösten Substanz und N die des Lösungsmittels bezeichnet.

Betrachten wir weiter die Pfeffersche Zelle[2]) (durchdringlich für das Lösungsmittel und undurchdringlich für die gelöste Substanz), welche eine schwache Lösung enthält und vom reinen Lösungsmittel umgeben ist. Bedingt durch die Anziehung zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel wird das letztere die Zellenporen durchdringen und das Lösungsmittel so lange heben, bis die Differenz $C - c$ gleich sein wird dem Gewichte der Säule der Lösungsmitteldämpfe, welche der Höhe nach gleich ist der Säule der Lösung in der Zelle; in diesem Falle geht in der Zeiteinheit in die Zelle eine ebensolche Menge vom Lösungsmittel über, wie diejenige, welche unter dem Einflusse des osmotischen Druckes aus derselben austritt. Wir haben die folgende Gleichung:
$$C - c = H\frac{M}{v'},$$
wo M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, v' sein Molekularvolum im Dampfzustande ist; also ist $\frac{M}{v'}$ gleich der Dampfdichte des Lösungsmittels; H die Höhe der Säule der Lösung. Aber $Cv' = RT$; daher
$$\frac{C-c}{C} = \frac{MH}{RT} = \frac{n}{N(1+kv)}.$$

[1]) Die Grösse einer Molekel wird in diesem Falle als ein möglichst kleines Quantum der Substanz angesehen, welches befähigt ist, in die dem Gleichgewicht entsprechende Reaktion $A + H_2O \rightleftarrows A.H_2O$ zu treten.

[2]) Siehe auch Arrhenius, Diese Zeitschr. **3**, 115.

Daraus der osmotische Druck

$$P = HS = \frac{RTnS}{MN(1+kv)},$$

wo S das spezifische Gewicht der Lösung ist. MN aber bezeichnet die Lösungsmittelmasse auf n Molekel der gelösten Substanz, und $\frac{MN}{Sn}$ das Lösungsmittelvolum auf eine Molekel der gelösten Substanz, welches wir durch V bezeichnen wollen.

Die vollständige Gleichung des osmotischen Druckes wird sich also wie folgt gestalten:

$$PV(1+kv) = RT.$$

Betrachten wir die Grösse kv näher. Durch welche Einheiten wir auch das Molekularvolum des Lösungsmittels v ausdrücken, das Produkt kv bleibt immer konstant. Für schwache Lösungen, wie wir sahen, stellt das Volum einer Molekel, durch Liter ausgedrückt, eine unbedeutende Grösse dar, im Vergleich mit der Einheit. Die Dissociationskonstante k ist um so geringer, je grösser die Verwandtschaft der gelösten Substanz zum Lösungsmittel ist. Nehmen wir an, es liegen wässerige Lösungen zweier Substanzen vor; für die erstere sei $k = 0{\cdot}001$ (wie für $KJ + J_2$ in Wasser gelöst); für die zweite $k = 0{\cdot}7$ (wie für $KCl + Br_2$). Es ist also die Verwandtschaft der ersten Substanz zum Lösungsmittel ungefähr 700 mal grösser, als die der zweiten. Für die erste Lösung ist $kv = 0{\cdot}000018$, für die zweite $0{\cdot}0126$. Wie gross wird danach der osmotische Druck dieser Substanzen sein? Im ersten Falle wird er vollständig gleich sein dem Gasdruck (bloss um $0{\cdot}0018\,\%$ differierend); im zweiten Falle differiert der osmotische vom Gasdruck nur um $1{\cdot}25\,\%$, eine Grösse, welche innerhalb der Fehlergrenze der modernen Methoden zur Bestimmung des osmotischen Druckes liegt[1]). Wir beobachten also in der Substanzenreihe, deren Verwandtschaft zum Lösungsmittel selbst um das Tausendfache sich verändert, einen und denselben osmotischen Druck, und zwar den dem Gasdruck gleichen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass innerhalb dieses Intervalls der Verwandtschaftsgrössen zu irgend welchem Lösungsmittel alle in demselben löslichen Substanzen enthalten sein werden. Daraus die Folgerung, dass in der ersten Annäherung die Grösse kv gleich Null ist und die Gleichung des osmotischen Druckes sich in die des Gasdruckes verwandelt:

$$PV = RT.$$

---

[1]) Derartige Veränderung würde derjenigen der van't Hoffschen Konstante von 18·9 bis nur 18·7 entsprechen.

Das Gesetz des osmotischen Druckes resultiert folglich aus dem der aktiven Massen.

Da die Grösse kv unbedeutend im Vergleich zur Einheit ist, kann das Gesetz des osmotischen Druckes bei den unvollkommenen Methoden seiner Bestimmung nicht Aufschluss geben über die Verwandtschaftsgrösse der gelösten Substanz zum Lösungsmittel, wenn man dazu diejenigen Verhältnisse zweiter Ordnung in Betracht zieht, welche auf die Grösse des osmotischen Druckes ihre Wirkung ausüben (z. B. Molekulargewichtsveränderung der Substanz mit der Konzentrationsveränderung verbunden).

Nach der dargelegten Theorie ist der osmotische gleich dem Gasdruck nur für verdünnte Lösungen. In der That differiert in starken Lösungen der partielle Dampfdruck des Lösungsmittels bedeutend von dem des reinen Lösungsmittels; bei diesen Bedingungen aber kann der Verteilungskoëffizient nicht mehr konstant erscheinen. Daher erscheint auch die genannte Abhängigkeit des Dampfdruckes des Lösungsmittels von seiner aktiven Masse nur annähernd. Ausserdem vergrössert sich das Volum einer Molekel des Lösungsmittels und die Grösse kv mit der Konzentration der Lösung. Diese beiden Umstände, verbunden mit der Vergrösserung des Molekulargewichts der gelösten Substanz, vermindern die Grösse des osmotischen Druckes im Vergleich mit dem Gasdruck.

Wir wollen endlich für verdünnte Lösungen die Dissociation der gelösten Substanz betrachten, welche die Fähigkeit besitzt, sich zwischen zwei Lösungsmitteln zu verteilen.

In der Dissociationsisotherme $x(a - 1 + x) = kv(1 - x)$ ist die Molekelanzahl des Lösungsmittels, welche auf eine Molekel der gelösten Substanz kommen (die Grösse a), in verdünnten Lösungen proportional dem Volum einer Molekel der gelösten Substanz v:

$$v = k'a,$$

Die Grösse $\frac{1 - x}{a}$ ist unbedeutend im Vergleich mit der Einheit, wir erhalten:

$$x = kk'(1 - x),$$

woraus

$$x = \frac{\alpha}{A} = \frac{kk'}{1 + kk'} = \text{konst.}$$

Es ist also die Dissociationsgrösse der gelösten Substanz für verdünnte Lösungen konstant. Die aktive Masse der Substanz ist proportional ihrer Konzentration im anderen Medium oder

$a = Kc$. Daraus

$$\frac{c}{A} = \frac{kk'}{K(1+kk')} = \text{konst.}$$

Aus dem Gesetze der aktiven Massen lässt sich also ableiten, dass der Verteilungskoëffizient der gelösten Substanz zwischen zwei beliebigen Medien konstant ist.

Aus dem Gesagten folgt also, dass die van't Hoffschen Gesetze und das Henry'sche Gesetz sich aus dem Gesetze der aktiven Masse ableiten[1]).

Es ist nicht schwer aus dem Gesetze der aktiven Massen auch das potenzierte[2]) Henry'sche Gesetz abzuleiten. Ist das Molekulargewicht der Substanz im ersten Medium n mal grösser als in dem zweiten, so ist die Dissociationsisotherme (nach der Gleichung $An.H_2O \rightleftarrows nA + H_2O$):

$$a^n(na' - A + a) = k(A - a) \text{ oder}$$

$$\frac{a^n}{A}\left(na - 1 + \frac{a}{A}\right) = kv\left(1 - \frac{a}{A}\right),$$

wo a die aktive Masse der zu verteilenden Substanz; A seine gesamte Masse; a' die gesamte Masse des Lösungsmittels und a die Molekelanzahl des Lösungsmittels auf ein Molekel der gelösten Substanz (alle Grössen sind in Grammmolekeln pro eine Volumeinheit ausgedrückt).

Ist der Dissociationsgrad der Substanz unbedeutend, so verwandelt sich der vorhergehende Ausdruck für verdünnte Lösungen in:

$$\frac{a^n}{A} = \frac{kk'}{n} = \text{konst.}$$

aber $a = Kc$; folglich

$$\frac{c^n}{A} = \frac{kk'}{Kn} = \text{konst.}$$

---

1) Das Henrysche Gesetz ist mit dem van't Hoffschen Gesetze thermodynamisch verbunden; folglich, wenn das letzte Gesetz sich aus dem der aktiven Massen ableitet, so leitet sich von dem letzteren auch das Henrysche Gesetz ab.

2) Diese Zeitschr. 18, 585.

Moskau, Mai 1896.

Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht: Prioritätserklärung.

Von

Alfred H. Bucherer.

Im Aprilheft dieser Zeitschrift befindet sich eine längere Abhandlung von Herrn R. Luther, in welcher auf Grund rein energetischer Betrachtungen eine Anzahl von Gesetzmässigkeiten für elektrochemische Vorgänge abgeleitet werden. Herr Luther bemerkt in der Einleitung, die von ihm gezogenen Konsequenzen seien seines Wissens bisher nicht ausgesprochen worden.

Herr Luther irrt; denn in der Januar-Nummer der Elektrochem. Zeitschrift und in der Chemiker-Zeitung vom 4. Januar habe ich nicht nur die von Herrn Luther abgeleiteten Gesetzmässigkeiten veröffentlicht, sondern ich habe bereits sämtliche zahlenmässigen Erscheinungen der Elektrolyse, deren Erklärung von den modernen Theorieen versucht wurde, auf rein energetischem Wege erklärt, so dass ich längst einen Weg bis zum Ziele verfolgt habe, auf dem Herr Luther infolge seines Gebundenseins an die Nernstsche Theorie der Elektrolyse nur einen kurzen Schritt zu thun vermochte.

Es kann nicht meine Absicht sein, an dieser Stelle und bei dieser Gelegenheit ein Bild meiner Theorie der Elektrolyse zu geben; ich will nur bemerken — zum besseren Verständnis der Punkte, in denen ich Herrn Luther anticipiert habe —, dass ein Aufbau einer rein energetischen Theorie der Elektrolyse nur durch meine Einführung der Dampfspannung der Metalle und des gewöhnlichen Gasdrucks der Gase als bestimmende Quantität in die Elektrochemie möglich war. So wird nach meiner Theorie bei der Elektrolyse von Bleichlorid dadurch Arbeit geleistet, dass der im Elektrolyten als solcher in minimalen, aber bestimmten Mengen vorhandene, mit seinem geringen Partialdruck gegen den osmotischen Druck verschwindende Bleidampf auf seinen ihm bei der betreffenden Temperatur zukommenden Dampfdruck gebracht wird, während gleichzeitig das im Elektrolyt vorhandene Chlorgas (nicht Chlorionen) auf atmosphärischen Druck gebracht wird. —

Herr **Luther** findet S. 539 (3) und (3a), dass gleichartige heteronome Elemente (Typus *H|Cl*-Gaskette), deren Lösungen im Verteilungsgleichgewicht stehen, gleiche elektromotorische Kraft haben, und dass insbesondere gleichartige heteronome Elemente, deren Lösungen in Bezug auf dasselbe Salz gesättigt sind, unabhängig vom Lösungsmittel dieselbe elektromotorische Kraft haben. In dem Aufsatze vom 4. Januar sage ich: „Haben wir gesättigte Lösungen desselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln, so müssen die Partialdrucke der einzelnen im Dampfe des festen Salzes anwesenden Molekülgattungen, — wir denken uns einen Krystall des Salzes in den über den einzelnen Lösungen befindlichen Dampfraum gebracht — für sämtliche Lösungen gleich sein. Daraus ergiebt sich folgendes Gesetz: Löst man einen ohne Lösungsmittel krystallisierenden Elektrolyten in mehreren Lösungsmitteln bis zur Sättigung, so sind die zur Elektrolyse erforderlichen elektromotorischen Kräfte einander gleich.

Die unter (1) und (2) von Herrn **Luther** angeführten Sätze, welche zu dem eben citierten Satze in enger Beziehung stehen (was ja auch Herr **Luther** erwähnt), sind im Lichte meiner Theorie so selbstverständlich, dass ein besonderes Aussprechen derselben unnötig schien.

Auf S. 553, Nr. 4 sagt Herr **Luther**: Haben zwei heteronome gleichartige Elemente verschiedene elektromotorische Kraft, so lässt sich aus dem Vorzeichen des Unterschiedes schliessen, in welcher Richtung ein Konzentrationsausgleich stattfinden würde. Eine solche Darlegung der Verhältnisse ist ganz im Einklang mit den Anschauungen, welche Herr **Luther** vertritt. Denn da sich über die Grösse der elektrolytischen Lösungstension eines Metalls in einem beliebigen Lösungsmittel a priori nichts aussagen lässt, so muss Herr **Luther** auf das Experiment zurückgreifen, um die Stromrichtung festzustellen, und kann dann erst auf die Richtung des Konzentrationsausgleichs schliessen. Anders der Standpunkt meiner Theorie, welche nur rein energetische Elemente enthält und den Begriff der Lösungstension entbehren kann und muss. Ich verweise auf meine Ausführungen in der Chemiker-Zeitung.

In dem Aufsatze von 4. Januar habe ich nämlich bei Besprechung derselben Art von Ketten bereits die elektromotorische Kraft gewisser solcher Kombinationen als Funktionen der Löslichkeit der Salze ausgedrückt und bemerkt: „Da im allgemeinen die Elektrolyte im Wasser eine grössere molekulare Löslichkeit besitzen, als im Alkohol, so geht der Strom meist von der wässrigen Lösung innerhalb der Kette zur alkoholischen (für Lösungen, die bei verschiedenen Lösungsmitteln die-

selbe Konzentration haben). Dies stimmt mit den Beobachtungen von Campetti etc. . . . obwohl die osmotischen Drucke auch annähernd in den beiden Lösungen für sich betrachtet gleich sind, so ist doch das Bestreben vorhanden, die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen, die ja verschieden sind[1]), auszugleichen; d. h. das Salz der alkoholischen Lösung diffundiert nach der wässrigen.“ —

Herr Luther meint S. 568: „Aus der Thatsache, dass die alkoholischen Lösungen stets positiv gegen die wässrigen sind, folgt weiter, dass mit steigendem Alkoholgehalt der Lösungsdruck der Anode rascher abnimmt als der Lösungsdruck der Kathode.“ Aus dieser Gegeneinanderstellung lässt sich unschwer erkennen, wie Erscheinungen sich a priori durch meine Theorie zahlenmässig fassen lassen, deren Natur von Herrn Luther auf dem Boden der Nernst-Ostwaldschen Anschauungen nicht ursächlich erkannt werden kann.

---

[1]) Vergl. Elektrochem. Zeitschr. Januar 1896, S. 220—223; auch Mai 1896, S. 31—32. In letzterer Arbeit ist der durch Nichtberücksichtigung der gegen die Atmosphäre geleisteten Arbeit in früheren Aufsätzen gemachte Fehler berichtigt.

Karlsruhe, den 25. Mai 1896.

Ueber „indirekte Esterbildung".

Von

Emil Petersen.

In dieser Zeitschrift[1]) habe ich früher eine Arbeit über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methylesterbildung veröffentlicht, bei welcher ich für schwache einbasische Säuren eine Methode anwandte, die ich als „indirekte Esterbildung" bezeichnete. Sie besteht darin, dass zur Lösung der Säure in Methylalkohol eine ganz minimale, aber genau abgemessene Menge einer sehr verdünnten Lösung von Chlorwasserstoff in Methylalkohol zugesetzt wurde, wodurch die langsam verlaufende Esterifizierung sehr beschleunigt wird. Es war mir dabei weniger daran gelegen, den Mechanismus der Reaktion zu erklären, als eine brauchbare Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Säuren in alkoholischer Lösung auszubilden. Doch nahm ich als eine Erklärung des Vorganges an, dass Chlormethyl bei Erwärmung gebildet werde und als Vermittler für die Veresterung der Säure diene, und in der That stimmte die aus dieser Voraussetzung nach dem Massenwirkungsgesetz berechnete Formel gut mit der experimentellen Prüfung überein.

Nun hat aber Herr Prof. Ostwald seine Überzeugung dahin ausgesprochen, dass es sich hier nicht um eine Wirkung des Chlormethyls handelt, sondern um eine des freien Chlorwasserstoffs, dessen Wirkung also hier eine sogenannte „katalytische"[2]) ist, und er hat Herrn Julius Tafel[3]) veranlasst, die Frage experimentell zu prüfen.

Zum Aufsatz des letztgenannten Autors muss ich zuerst bemerken, dass ich nicht der Meinung war, durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in Methylalkohol werde in der Kälte sofort die ganze Salz-

---

[1]) Bd. **16**, 385.

[2]) Wenn man sie „die altbekannte katalytische Wirkung" nennt, kann dazu gesagt werden, dass zwar unsere Bekanntschaft mit dieser Erscheinung ziemlich alt ist, insofern wir längst mehrere Fälle gleicher Art kennen, aber dass sie sonst, was ihr Wesen anbetrifft, eher als unbekannt bezeichnet werden muss. Eine Wirkung „katalytische" nennen, heisst denn nur, mit einem Namen ihre Zugehörigkeit zu einer gewissen Gruppe gleichartiger Vorgänge charakterisieren, giebt aber keine Erklärung des Phänomens.

[3]) Diese Zeitschr. **19**, 592.

säuremenge esterifiziert. Wohl aber nahm ich an, dass dies in so ausserordentlich verdünnten Lösungen, wie sie von mir benutzt wurden, beim Erwärmen auf 66° oder gar 100° sofort geschah, — was wohl a priori ausserordentlich wahrscheinlich war. Nun hat aber Tafel gefunden, dass, wenn man von vornherein Chlormethyl herstellt und aus diesem eine chlorwasserstofffreie Lösung in Methylalkohol bereitet, diese nur sehr schwach beschleunigend auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit wirkt.

Es scheint demnach, als ob die Esterifizierung auch hier eine direkte ist und nur durch die blosse Gegenwart des Chlorwasserstoffs, ohne dass diese selbst am Prozesse teilnimmt, „katalytisch" beschleunigt wird. In der That habe ich mich durch einige vorläufige Versuche überzeugt, dass ich mich in diesem Punkte geirrt habe. Der Chlorwasserstoff wird bei 100° nicht sofort esterifiziert, sondern es dauert im Gegenteil bei solchen kleinen Konzentrationen, wie sie von mir benutzt wurden, verhältnismässig lange Zeit, bis die Esterifizierung merklich zu werden beginnt. So wurde eine frische, in der Kälte bereitete Lösung von Chlorwasserstoff in Methylalkohol, die bis zur Konzentration $Q = 30$[1]) verdünnt war, in kleinen zugeschmolzenen Kolben verschiedene Zeiten bei 100° erwärmt und nachher mit sehr verdünntem Barytwasser titriert. Selbst nach 3 Stunden war kein Unterschied in der verbrauchten Menge des Barytwassers zu spüren; erst nach 4 Stunden zeigte sich eine sehr kleine, immerhin zweifelhafte Abnahme[2]). Die Versuche sind nur vorläufige und ohne Anspruch auf äusserste Genauigkeit; sie zeigen aber, dass bei schwachen Konzentrationen innerhalb mehrerer Stunden die direkte Esterifizierung des Chlorwasserstoffs jedenfalls ausserordentlich gering ist.

Indessen bleibt damit die Brauchbarkeit der Methode (innerhalb der von mir benutzten Grenzen der Zeitdauer und der Konzentration der Chlorwasserstofflösung) und die Zuverlässigkeit der damit gefundenen Werte für die Geschwindigkonstanten der Säuren sowohl in theoretischer wie experimenteller Beziehung unverändert. Ich habe gezeigt[3]), dass für einbasische Säuren in

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 393.

[2]) Zur Beurteilung dieser Frage können die von Tafel (l. c. S. 597) ausgeführten Versuche nicht dienen, da sie sich auf Konzentrationen beziehen, die von ca. 72- bis zum 1700-fachen der von mir benutzten gehen. Überhaupt sind die aus direkten Versuchen gezogenen Schlüsse etwas unsicher, weil bei Gegenwart eines grossen Überschusses einer anderen Säure die Esterifizierung des Chlorwasserstoffs sehr wohl zurückgedrängt werden kann.

[3]) Diese Zeitschr. **16**, 388.

grossem Überschusse des Alkohols die Esterbildung praktisch als eine Reaktion erster Ordnung verläuft; und da die Wirkung irgend eines Beschleunigers proportional seiner aktiven Masse oder Konzentration sein muss, kommt man auch hier zur logarithmischen Formel: $K = \frac{1}{Qt} \cdot l_{nat} \frac{P}{P-x}$, welche sich überall der experimentellen Prüfung gut anschliesst. Die Versuchsdaten zeigen eben, dass die durch Esterifizierung des Chlorwasserstoffs mit der Zeit eintretende Störung innerhalb der benutzten Zeit- und Konzentrationsgrenzen nur sehr klein sein kann. Immerhin wird man doch bei genauerer Durchsicht der Zahlenreihen bemerken, dass in den meisten Versuchen mit konstantem Q, d. h. bei derselben Konzentration von Chlorwasserstoff in variablen Zeiten eine kleine Abnahme der „Konstante“ mit der Zeit stattfindet, die um so deutlicher hervortritt, je grösser Q (z. B. für Benzoësäure und Para-Toluylsäure) und je länger die Versuchsdauer war. Dass dieses nicht in den Versuchen mit variablem Q hervortritt, kann vielleicht folgender Ursache zugeschrieben werden: in diesen Reihen habe ich die Esterbildung mit der Zeitdauer fortschreitend in den Kolben mit abnehmendem Q untersucht; dadurch wird häufig das Produkt Qt und damit auch der Grad der Esterifizierung annähernd derselbe. Die kleinen Unterschiede im Verbrauch des Barytwassers bei der Neutralisation der verschiedenen Chlorwasserstoffmengen (für 1 Q weniger als 0·1 ccm) sind aber nicht berücksichtigt (unter der von mir damals angenommenen Voraussetzung, dass sie nicht frei wären), und dadurch wird dann wahrscheinlich die störende Wirkung der Esterifizierung des Chlorwasserstoffs hier aufgehoben.

Übrigens beabsichtige ich später diese Untersuchungen wieder aufzunehmen und die Methode auch bei anderen Säuren und Alkoholen zu prüfen. Es wird sich dann auch Gelegenheit finden, die direkte Esterbildungsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs unter den entsprechenden Verhältnissen näher zu studieren.

Kopenhagen, Mai 1896.

Erklärung.

Von

R. Wagner.

In meiner Arbeit: „Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Schwefelstickstoffsäuren" (Diese Zeitschrift **19**, 668) habe ich zu meinem Bedauern versäumt, die einschlägigen Arbeiten von A. Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2744. 2754; **27**, 3264) und von Divers (Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 996; **27**, 567) zu berücksichtigen. Ich behalte mir vor, hierauf näher einzugehen, da ich augenblicklich durch Ableistung meiner Militärpflicht verhindert bin, mich mit wissenschaftlichen Arbeiten zu beschäftigen.

Referate.

17. Über die Geschwindigkeit der Esterbildung der Flusssäure von M. Meslans (Arch. phys. **7**, 94—112. 1896). Die Untersuchung bot besondere Schwierigkeiten, da die Flusssäure erst bei 140° eine messbare Geschwindigkeit der Esterbildung annimmt, andererseits das Alkylfluorid sehr flüchtig ist; es musste daher in geschlossenen Apparaten von grosser Widerstandsfähigkeit gearbeitet werden, die im Inneren vollständig mit Platin ausgekleidet waren. Die Esterbildung beginnt bei 140° und wird dann schnell geschwinder; mit einem Überschuss von Alkohol hört sie ganz auf, ein Überschuss der Säure beschleunigt sie, und kleine Mengen von Wasser verlangsamen sie sehr bedeutend. Die auffallende Thatsache, dass bei Alkoholüberschuss kein Fluorid mehr gebildet wird, hängt damit zusammen, dass unter diesen Umständen grosse Mengen Äther entstehen.

W. O.

---

18. Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässeriger Lösung von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chemie, **11**, 165—174. 1896). Seit einiger Zeit werden Untersuchungen von Seubert und anderen veröffentlicht, in welchen die angegebene Reaktion bezüglich der verschiedenen Umstände, die auf sie Einfluss haben, studiert worden ist. Der Verfasser macht auf die überkonservative Bearbeitung des Beobachtungsmaterials aufmerksam, in welcher trotz verschiedener von anderer Seite geschehener Hinweise die Hilfsmittel der Theorie der freien Ionen nicht herangezogen werden, und weist dann im einzelnen nach, dass die beobachteten Thatsachen nicht nur mit dieser Theorie in Übereinstimmung stehen, sondern vielfach erst durch diese verstanden werden können. „Der von den Autoren gegebenen Erklärung der Vorgänge aber war durch die Errungenschaften der vorhergegangenen Jahre schon lange vor ihrer Aufstellung jeder Boden entzogen worden, sie steht dementsprechend auch der Mehrzahl der gemachten Beobachtungen ratlos gegenüber und geht gerade an den interessantesten achtlos vorbei."

W. O.

---

19. Studien über die molekulare Dissymmetrie. II. Über das Drehvermögen aktiver Homologen von Ph. A. Guye (Arch. sc. phys. nat. (4) **1**, 54—76. 1896). Während die früher bekannten Thatsachen sich ziemlich gut dem vom Verfasser gegebenen Schema, das auf dem Begriffe des Asymmetrieproduktes beruht, unterordnen liessen, hat die eindringendere Untersuchung bald mehr und mehr Ausnahmen nachgewiesen. Auch der Verfasser hat solche in ziemlich grosser Zahl beobachtet. Wegen des Beobachtungsmaterials sei auf die Abhandlung verwiesen: sie schliesst mit den Worten: „Man muss daher schliessen, dass das Drehvermögen nicht nur von den Massen und den Hebelarmen abhängt, sondern auch von der verhältnismässigen gegenseitigen Lage dieser Massen, welche ihrerseits wieder hauptsächlich durch die zwischen ihnen wirkenden Anziehungen und Ab-

stossungen bedingt werden; daher versteht man leicht, dass je nach der Natur und Stärke dieser Anziehungen und Abstossungen die Werte des Asymmetrieproduktes erheblich schwanken und sogar zuweilen ihr Zeichen wechseln können."

W. O.

---

20. Über einige Fragen bezüglich der Atomrefraktion des Sauerstoffs von F. Anderlini (Gazz. chim. **25**, II, 127—162. 1895). An der Hand zahlreicher organischer *O*-Verbindungen zeigt der Verfasser die mannigfachen zum Teil sehr bedeutenden konstitutiven Einflüsse auf die Atomrefraktion, welche sich über die einfache Summenregel superponieren. Da allgemeinere Regeln sich nicht aufstellen lassen, so muss bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden.

R. Luther.

Bücherschau.

Versuche über Photographie mittels der Röntgenschen Strahlen von J. M. Eder u. E. Valenta. 16 S. mit 15 Tafeln. Halle a. S., W. Knapp 1896. M. 20.—.

Unter der grossen Zahl der augenblicklich erscheinenden Publikationen über Röntgen-Strahlen nimmt einen hervorragenden Platz die vorliegende Untersuchung ein, welche von den auf dem Gebiete der Photochemie rühmlichst bekannten Verfassern in der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproduktionsverfahren in Wien angestellt wurde. Das Werk enthält neben einer geschichtlichen Einleitung und Zusammenstellung der bisher beobachteten Eigenschaften der Röntgenstrahlen die wertvollen Erfahrungen der Verfasser über die Technik der damit anzustellenden photographischen Versuche, über Form der Induktorien, die Herstellung der Hittorfschen Röhren, Anordnung der Platten und Objekte, Belichtungsdauer, Durchlässigkeit verschiedener Stoffe, Plattenempfindlichkeit etc. Erwähnt sei besonders, dass es den Verfassern gelungen ist, nach einem Vorschlage von Mach stereoskopische Effekte zu erzielen. Die Verwendbarkeit der X-Strahlenphotographie für Anatomie, Zoologie etc. wird in dem elegant ausgestatteten Werke durch schöne Heliogravüren nach den Originalaufnahmen illustriert. Inwieweit die Photochemie der X-Strahlen das Gebiet der physikalischen Chemie streifen wird, ist freilich vor der Hand noch nicht zu erkennen.

Bredig.

Berichtigung zu F. B. Kenrick:

„Die Potentialsprünge zwischen Gasen und Flüssigkeiten", **19**, 642:

Zeile 1 und 2 von unten lies 0.057 und 0.058 statt 0.57 und 0.58.

Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck.

Von

Ed. Frhr. v. Stackelberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die im nachstehenden enthaltenen Versuche wurden auf Anregung des Herrn Adjunkt Akademikers Fürst B. Galitzin im physikalischen Kabinett der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg ausgeführt und sind im Februar 1896 in den Bulletins der Akademie Bd. IV Nr. 2 veröffentlicht worden. Indem ich unter Fortlassung einiger Extrapolationsrechnungen die berechneten und gefundenen Werte für die Löslichkeitsänderungen unter dem Einfluss des Druckes auch in dieser Zeitschrift mitteile, füge ich zum Vergleich die Berechnung einiger Löslichkeitsänderungen in der Abhängigkeit von der Temperatur hinzu, welche zur Orientierung darüber dienen mögen, inwieweit auch bei leicht löslichen Salzen auf Grund thermodynamischer Gleichungen angenäherte Werte für die zu erwartenden Konzentrationsänderungen erhalten werden können.

I. Vorhandene Angaben.

Über die Beziehung zwischen Druck und Löslichkeit fanden sich bereits einige Angaben vor.

1862 versuchte Moeller[1]) die Löslichkeit einiger Salze bei einer und bei vierzig Atmosphären äusseren Druckes zu vergleichen, um Schlüsse auf geologische Ablagerungs- und Lösungserscheinungen zu ziehen. Er konnte den durch elektrolytische Gasentwicklung erzeugten Druck messen und die Temperatur während des Versuches konstant halten. Die starke Gasabsorption und das Fehlen einer die Diffusion beschleunigenden Schüttelung liessen aber die geringen Konzentrationsänderungen nicht deutlich genug hervortreten. Sie sind oft kleiner als die Unregelmässigkeiten in den Angaben der Löslichkeit für verschiedene Temperaturen und normalen Druck, so dass aus den Beobachtungen Moellers kaum ein Einfluss des Druckes abzuleiten ist.

[1]) Dissertation Berlin (1862); Pogg. Ann. (1862) **117**, 386.

Ähnliche mit zu geringen Drucksteigerungen angestellte Versuche mögen auch Favre[1]) und die Autoren des Lehrbuches[2]) von Buff, Kopp, Zamminer zu der von Moeller citierten Annahme geführt haben, der Druck beeinflusse den Sättigungsgrad überhaupt nicht oder nur indirekt durch die Temperatursteigerung bei der Kompression. Auf diese Erscheinung beziehen sich auch Favres eigene Versuche[3]) bei einem Druck von 30 Atmosphären.

Fast gleichzeitig wurden Löslichkeitsbestimmungen von Sorby[4]) schon bei etwas höheren Druckgrössen ausgeführt. Sie sollten in Analogie mit der Verschiebung des Schmelzpunktes durch hohen Druck auch einen Einfluss desselben auf Lösungserscheinungen aufdecken, und zwar im Sinne einer Mehraufnahme von Salzen, deren Lösung ein geringeres Volumen einnimmt als festes Salz und Lösungsmittel zusammen. In den von Sorby benutzten U-förmigen Bunsenschen Röhren konnte ein Steigen des Druckes bis 164 Atmosphären beobachtet werden. Aber auch hier waren die Konzentrationsänderungen zu geringfügig — obwohl in Übereinstimmung mit dem Vorzeichen der Volumänderung beim Lösen; der Sättigungspunkt war nur unvollständig erreicht, und Temperaturschwankungen nicht gehörig ausgeschlossen, so dass die Differenzen im Salzgehalt nur den Sinn der Druckwirkung feststellen konnten.

Unter Verzicht auf die Messung des angewandten Druckes suchte dann Braun[5]) deutliche Ausfällungen und Mehrauflösungen zu erzielen, indem er die Versuchstemperatur bei 0° konstant erhielt und den Druck in einem Moussonschen Schraubblock auf weit über 900 Atmosphären trieb. Da es Braun nicht auf quantitative Beziehungen ankam, so genügten die durch Diffusion sich einstellenden Abweichungen vom ursprünglichen Sättigungszustand, wenn auch das neue, dem hohen Druck entsprechende Gleichgewicht ohne Schüttelung nicht völlig erreicht werden konnte. Die Mehrauflösungen wurden meist durch den Gewichtsverlust eines in die Lösung gesetzten, vor der Druckwirkung gewogenen Krystalls nachgewiesen. Brauns Versuchen lag bereits eine thermodynamische Theorie zu Grunde. Die später angezogene Gleichung diente zur Orientierung über Grössenordnung und Vorzeichen der zu erwartenden Konzentrationsdifferenzen.

---

[1]) Notice sur les travaux scientifiques de Mr. A. Favre. Paris 1862.

[2]) Lehrbuch der physikal. und theoret. Chemie, S. 106. Braunschweig 1857.

[3]) Compt. rend. **51**, 287 (1860).

[4]) Proc. Roy. Soc. **12**, 538 (1863); ferner Phil. Mag. **27**, 145; siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 1045.

[5]) Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Diese Zeitschr. **1**, 259 (1887).

Auf dem Boden der Theorie des thermodynamischen Potentials gab endlich van Laar[1]) eine übersichtliche Ableitung der Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Löslichkeit. Diese Rechnungen ergänzen und bestätigen eine Reihe von Le Chatelier, van't Hoff, Duhem abgeleiteter Sätze und lassen die Einführung beschränkender Annahmen als besondere Fälle der allgemeinen Gleichgewichtsformel hervortreten.

Aus den thermodynamischen Gleichungen, wegen deren Ableitung auf die van Laarsche Arbeit verwiesen werden kann, lässt sich auch die von Braun benutzte Beziehung herleiten.

II. Die thermodynamischen Gleichungen.

Aus der Theorie des thermodynamischen Potentials ergiebt sich die Gleichgewichtsbedingung zwischen Lösungsmittel, gelöstem Salz nebst dessen eventuellen Dissociationsprodukten und festem Salz. Nach Temperatur und Druck differenziert, lassen sich aus ihr die allgemein gültigen Beziehungen[2]) ableiten:

$$\text{I.} \quad \frac{\partial s}{\partial p} = \frac{\Delta V_s}{t} : \frac{d\psi}{ds}, \qquad \text{I}'. \quad \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{L_s}{t^2} : \frac{d\psi}{ds}.$$

s ist hier die molekulare Konzentration der gesättigten Lösung oder das Verhältnis der Molekelzahl des gelösten Salzes (ohne Rücksicht auf Dissociation) zur Summe dieser und der Zahl der Molekel des Lösungsmittels.

$\frac{\partial s}{\partial p}$, $\frac{\partial s}{\partial t}$ sind Änderungen dieses Wertes bei der Temperatur (t) und dem Druck (p), gemessen in Centigraden (vom absoluten Nullpunkt an) und in absolutem Mass.

ΔV_s bedeutet die totale Volumvermehrung (in Kubikcentimetern) bei Auflösung von 1 Mol. (Gramm-Molekül) festen Salzes in einer sehr grossen Menge gesättigter Lösung.

L_s ist die bei demselben Vorgang gebundene Wärme in mechanischem Mass (Lösungswärme plus Dissociationswärme).

$\frac{d\psi}{ds}$ ist die Derivierte einer im allgemeinen nicht bekannten Funktion ψ der Änderung des Potentials für den Übergang von 1 Mol. Salz aus dem festen in den gelösten Zustand.

Dieser Differentialquotient ist immer negativ[3]), wodurch die Gleichungen I, I', unabhängig von irgend welchen einschränkenden

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 466 (1894) und **18**, 376 (1895).

[2]) van Laar, Diese Zeitschr. **15**, 470 (6) und 473 (7) (1894). [3]) Ibid. S. 470.

Annahmen, die Bedeutung gewinnen, dass diejenigen Salze Mehrauflösungen mit wachsendem Druck aufweisen müssen, die sich unter Kontraktion lösen, und mit steigender Temperatur im Fall, dass bei der Lösung Wärmeverbrauch stattfindet.

Das Verhältnis der beiden Löslichkeitskoëffizienten erscheint aber unabhängig von $\frac{d\psi}{ds}$. Dividiert man I' in I, so ist:

$$\frac{\partial s}{\partial p} : \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\Delta V_s}{L_s} \cdot t.$$

Vergleichen wir dieses mit der Formel von Braun[1])

$$\frac{\varepsilon}{\eta} = \frac{v\varphi}{J\lambda_1} \cdot t,$$

so sieht man, dass beide Gleichungen identisch sind, denn

ε ist die Mehrauflösung in 1 g gesättigter Lösung bei der Drucksteigerung um eine absolute Einheit,

η die Mehrauflösung für 1° Temperatursteigerung.

Wird ferner 1 g Salz von seiner nahezu gesättigten Lösung aufgenommen, so ist:

$J\lambda_1$ die Wärmeentwicklung bei diesem Vorgang, und

$v\varphi$ die gleichzeitige Volumvermehrung.

Nun ist $L_s = -M.J\lambda_1$, $\Delta V_s = M.v\varphi$ (M Molekulargewicht des Salzes). Ebenso sind ε und η proportional den auf molekulare Einzelheiten bezogenen Koëffizienten $\frac{\partial s}{\partial p}$ und $\frac{\partial s}{\partial t}$, so dass aus I und I' die Gültigkeit der Braunschen Formel für alle Konzentrationen folgt.

Ist nämlich n der Salzgehalt in 1 g Lösung, sind ferner M und A die Molekulargewichte des gelösten Stoffes, bezw. des Lösungsmittels (für Wasser $A = a . H_2O$), so hat man

$$s = \frac{\frac{n}{M}}{\frac{n}{M} + \frac{1-n}{A}} \quad \text{oder} \quad s = \frac{n}{n + \frac{M}{A}(1-n)},$$

folglich

$$\frac{\partial s}{\partial n} = \frac{\frac{M}{A}}{\left(n + \frac{M}{A}(1-n)\right)^2},$$

und da

$$\frac{\partial s}{\partial p} = \frac{\partial s}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial p},$$

---

[1]) Wied. Ann. **30**, 253 (1887).

so ist $\quad \varepsilon$ oder $\frac{\partial n}{\partial p} = \frac{\partial s}{\partial p} \cdot \frac{\left(n + \frac{M}{A}(1-n)\right)^2}{\frac{M}{A}}$

und $\quad \eta$ oder $\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial t} \cdot \frac{\left(n + \frac{M}{A}(1-n)\right)^2}{\frac{M}{A}}$.

Die Formel von Braun lässt sich also schreiben

$$\frac{\partial n}{\partial p} : \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\Delta V_1}{J\lambda_1} \cdot t,$$

wo ΔV_1 und λ_1 auf 1 g bezogen sind, oder

$$\Delta n_{100} = -2.44 \frac{\Delta V_1}{\lambda_1} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} \cdot t, \qquad (1)$$

wenn die Einheit der Druckänderung $\Delta p = 100$ Atmosphären, 1 Atmosphäre $= 1.014 . 10^6$ absoluten Einheiten und das Arbeitsäquivalent $J = 41.6 . 10^6$ gesetzt werden.

Auch die van Laarsche Formel I könnte für sich den Berechnungen zu Grunde gelegt werden, sobald man es mit genügend schwer löslichen Salzen zu thun hat. Unter Zuhilfenahme der für verdünnte Lösungen geltenden Zustandsgleichungen berechnet van Laar[1]) für $\frac{d\psi}{ds}$ den Wert $-\frac{2R}{s(2-\alpha+\alpha s)}$, wo R die Gaskonstante ist und α der Dissociationsgrad. Im Nenner des Bruches lässt sich αs neben $2-\alpha$ vernachlässigen. So erhält man aus I

$$\frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{\Delta V_s}{Rt} \cdot \frac{2-\alpha}{2} \cdot s,$$

oder wenn in der rechten Seite dieser Gleichung alle Faktoren bis auf s als konstant angesehen werden:

$$\frac{\partial s}{\partial p} = k . s.$$

Zum Übergang auf die direkt messbaren Grössen n und $\frac{\Delta n}{\Delta p}$ ist wieder zu setzen:

$$s = \frac{n}{n + \frac{M}{A}(1-n)},$$

[1]) L. c. 471.

$$\frac{\partial s}{\partial n} = \frac{\frac{M}{A}}{\left(n + \frac{M}{A}(1-n)\right)^2}$$

und

$$\frac{\partial n}{\partial p} = \frac{\frac{\partial s}{\partial p}}{\frac{\partial s}{\partial n}},$$

somit

$$\frac{\partial n}{\partial p} = k\,\frac{A}{M}\cdot n\left(n + \frac{M}{A}(1-n)\right).$$

Ein analoger Ausdruck wäre für $\frac{\partial n}{\partial t}$ abzuleiten — bloss mit einer andern Bedeutung für k — und nicht, wie oft, ohne Berücksichtigung des dabei möglichen Fehlers, gerechnet wird:

$$\frac{\partial \log n}{\partial t} = \text{konst.}$$

Durch Integration der obigen Gleichung zwischen den Grenzen n_0 und n_1 folgt

$$\log\frac{n_1}{\left(1-\frac{M}{A}\right)n_1 + \frac{M}{A}} - \log\frac{n_0}{\left(1-\frac{M}{A}\right)n_0 + \frac{M}{A}} = k(p_1 - p_0),$$

für endliche, aber kleine Werte von

$$k(p_1 - p_0) = k\Delta p$$

und

$$n_1 - n_0 = \Delta n$$

hat man nach Auflösung der Logarithmen in Reihen:

$$\frac{\Delta n}{n_0}\cdot\frac{1}{\left(1-\frac{M}{A}\right)n_0 + \frac{M}{A}}\left[1 - \frac{\Delta n}{2n_0}\cdot\frac{2n_0\left(1-\frac{M}{A}\right)+\frac{M}{A}}{n_0\left(1-\frac{M}{A}\right)+\frac{M}{A}}\right] = \frac{A}{M}\cdot k\Delta p$$

und in erster Annäherung:

$$\frac{\Delta n}{\Delta p} = \frac{A}{M}\,.\,k\,.\,n_0\left[\left(1-\frac{M}{A}\right)n_0 + \frac{M}{A}\right],$$

oder mit Berücksichtigung der Glieder zweiter Ordnung:

$$\frac{\Delta n}{\Delta p} = \frac{A}{M}\cdot k\,.\,n_0\left[\left(1-\frac{M}{A}\right)n_0 + \frac{M}{A}\right]\cdot\left[1 + \frac{1}{2}k\Delta p\left\{1 - 2n_0\left(1-\frac{A}{M}\right)\right\}\right].$$

Hier ist für k zu setzen $-\frac{M.\Delta V_1}{Rt}\cdot\frac{2-\alpha}{2}$.

Nach Einführung von $\Delta p = 100$ Atm. oder $\Delta p = 1{\cdot}014 . 10^8$ und $R = 832 . 10^5$ hat man

$$k \Delta p = -1{\cdot}22 \frac{M . \Delta V_1}{t} . \frac{2-\alpha}{2},$$

folglich

$$\left.\begin{aligned} \Delta n_{100\,\text{Atm.}} = -\left(1 + n_0 \frac{A-M}{M}\right) n_0 \frac{1{\cdot}22\, M \Delta V_1}{t} . \frac{2-\alpha}{2} \\ \left[1 - \frac{1{\cdot}22\, M \Delta V_1}{2t} . \frac{2-\alpha}{2}\left(1 + 2n_0 \frac{A-M}{M}\right)\right]. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Bei Einführung der Zahlenwerte zeigt es sich, dass nur das Korrektionsglied des ersten Klammerausdrucks einen merklichen Einfluss auf den Wert von $\Delta n_{100\,\text{Atm.}}$ ausübt. Es lässt sich daher für alle Konzentrationen, die noch die Benutzung der zur Ableitung von $\frac{d\psi}{ds}$ nötigen Hilfsgleichungen gestatten, die einfachere Formel aufstellen:

$$\Delta n_{100\,\text{Atm.}} = -\left(1 + n_0 \frac{A-M}{M}\right) n_0 \frac{1{\cdot}22\, M \Delta V_1}{t} . \frac{2-\alpha}{2} \quad (3)$$

und nur für sehr verdünnte Lösungen, wo es keinen Unterschied mehr ausmacht, ob man die gelösten Mengen auf die Einheit des Lösungsmittels oder auf die Gesamtzahl der vorhandenen Molekel bezieht, wäre angenähert richtig

$$\Delta n_{100\,\text{Atm.}} = -1{\cdot}22\, n_0 \frac{M \Delta V_1}{t} . \frac{2-\alpha}{2}, \quad (4)$$

welche Formeln vor der Gleichung (1) den Vorzug haben, die nur für thermische Vorgänge massgebenden Konstanten $\frac{\partial n}{\partial t}$ und λ_1 nicht mehr zu enthalten.

In gleicher Weise erhält man aus I' für die Mehraufnahme in 1 g Lösung bei der Temperatursteigerung von 1° nach Einsetzung von $-L_3 = J . M . \lambda$, und

$$\frac{J}{R} = \frac{41{\cdot}6 \times 10^6}{83{\cdot}2 \times 10^6} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(1 + n_0 \frac{A-M}{M}\right) n_0 \frac{M . \lambda}{2t^2} . \frac{2-\alpha}{2}. \quad (3')$$

III. Berechnung der Löslichkeitskoëffizienten.

Aus den Bestimmungen des spezifischen Gewichts von Gerlach[1]) (für Lösungen) und von Retgers[2]) (für feste Salze) lassen sich die

[1]) Spezifische Gewichte der Salzlösungen. Freiberg 1859.

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 312 (1889).

Volumänderungen bei Aufnahme von 1 g Salz in Lösungen bestimmter Konzentration berechnen und die entsprechende Grösse ΔV_1 für den Eintritt von 1 g Salz in die gesättigte Lösung mittels einer Extrapolation annähernd bestimmen[1]).

So erhielt ich für Chlornatrium $\Delta V_1 = -0.07$
Chlorammonium $\Delta V_1 = +0.10$
Alaun $\Delta V_1 = -0.067$

Diese Salze waren für den Zweck der vorliegenden Untersuchung zunächst in Betracht gezogen; ersteres, weil sein geringer Temperaturkoëffizient bei den Versuchen besonders leicht die genügende Konstanz der Temperatur erreichen liess, Chlorammonium wegen der schnell verlaufenden Einstellung in den Gleichgewichtszustand, endlich noch Alaun in Anbetracht der zu erwartenden sehr deutlichen Mehrauflösung unter höherem Druck.

Chlornatrium.

Zur Ableitung des Druckkoëffizienten der Löslichkeit lässt sich die Braunsche Formel (1) nicht heranziehen, da die Grössen λ_1 und $\frac{\partial n}{\partial t}$ bei mittleren Temperaturen nahezu gleich Null sind[2]), so dass sich für ihren Quotienten kein bestimmter Zahlenwert angeben lässt.

Führt man in die nur für verdünnte Lösungen gültige Formel (4) nachstehende Zahlen ein:

$$M = 58.5, \quad \Delta V_1 = -0.07$$
$$t = 291, \quad n_0 = 0.269\,^{3)}, \quad \alpha = 0.36\,^{4)},$$

so findet man für

$$\Delta n_{100\text{ Atm.}} = 3.72 \text{ mg}.$$

Die genauere Formel (2) unterscheidet sich von (4) durch die beiden Korrektionsglieder in den Klammerausdrücken. Setzt man für das Molekulargewicht des Wassers $\alpha \, . \, H_2O = 1.64 \times 18 = 29.5$[5]), so ist $\left(1 + n_0 \frac{A - M}{M}\right) = 1 - 0.13$, während der andere Klammerausdruck zu etwa $1 + 0.005$ berechnet und daher vernachlässigt werden kann.

Folglich ist nach (2) $\Delta n_{100\text{ Atm.}} = 3.2$ mg.

---

[1]) Bulletins de l'Acad. l. c. 204.

[2]) Vgl. Diese Zeitschr. **20**, 167.

[3]) Aus dem Prozentgehalt bei 18° (Landolt-Börnsteins Tabellen).

[4]) Als angenäherter Wert aus den Leitfähigkeiten $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 741.

[5]) Ramsay, Diese Zeitschr. **15**, 115.

Chlorammonium.

In dieselbe Formel wäre einzuführen:

$$M = 53\cdot5, \quad \Delta V_1 = 0\cdot10$$

$$t = 291, \quad n_0 = 0\cdot267\ ^{1)}, \quad \alpha = 0\cdot6\ ^{2)}$$

$$1 + n_0 \frac{A - M}{M} = 1 - 0\cdot12,$$

woraus $\Delta n_{0\,100\ \text{Atm.}} = -3\cdot7$ mg. Ohne Zweifel giebt jedoch die Braunsche Formel (1) zuverlässigere Werte für so konzentrierte Lösungen, aber auch in diesem Fall entsteht eine Unsicherheit durch Einführung des Wertes für λ_1. Die Lösungswärme von 1 g in 25% enthaltender Lösung (bei 0°) lässt sich nach einer Umrechnung[3]) der Messungen von Winkelmann[4]) auf 65 cal. schätzen. Für die Temperatur von 18° hätte man zu berücksichtigen, dass im allgemeinen diese Wärmetönung von Prozentgehalt (m) und Temperatur (t) abhängt:

$$\lambda_m = F_{(m,t)}$$

so dass, weil $m = f_{(t)}$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial m}\right)_t \frac{\partial m}{\partial t} + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial t}\right)_m.$$

Aus der Abnahme von λ mit zunehmendem Prozentgehalt lässt sich schliessen, dass bei 18°, wo nahezu 10% mehr gelöst sind als bei 0°, der oben angeführte Wert auf ungefähr 55 cal. sinken muss. Aber auch $\left(\frac{\partial\lambda}{\partial t}\right)_m$ ist negativ und zwar nach meiner Berechnung[5]) $= -0\cdot14$ cal. Bei 18° wäre also λ_m noch um weitere 2·5 cal. kleiner[6]). Der so gewonnene Wert $\lambda_1^{18^\circ} = 52$ cal. ist vielleicht um 5—10% zu gross oder zu klein. Auf einem anderen Wege findet van Deventer $M.\lambda = 3640$ cal.[7]), folglich $\lambda_1 = 68$ cal.

Da nun nach (1) $\Delta n_{100\ \text{Atm.}} = -2\cdot44 \frac{\Delta V_1}{\lambda_1} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} \cdot t$, so ist auch noch der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit einzuführen. Berechnet man aus den Löslichkeitszahlen von Mulder und Alluard[8]), die sich auf den Prozentgehalt m (Wasser $= 100$) beziehen, die Konzen-

[1]) Berechnet aus den Angaben der Landolt-Börnsteinschen Tabellen.

[2]) Wie oben Fussnote [4]).

[3]) Bulletins de l'Acad. l. c. 207.

[4]) Pogg. Ann. **149**, 1.

[5]) Diese Zeitschr. **20**, 166.

[6]) In meiner citierten Abhandlung ist irrtümlicher Weise $\left(\frac{\partial\lambda}{\partial t}\right) = +0.427$ gesetzt, so dass der in die Rechnung eingeführte Wert für $\lambda^{18^\circ}_{NH_4Cl}$ unrichtig ist.

[7]) Diese Zeitschr. **9**, 54.

[8]) Dammer, Chemie II, 2.

tration n (Lösung = 1), so findet man aus der Löslichkeitskurve (für 18°) $\frac{\partial n}{\partial t} = 2{\cdot}4$ mg.

Die Berechnung nach der Formel (1) ergiebt nun

$$\Delta n_{100\ \text{Atm.}} = -3{\cdot}3 \text{ mg}$$

oder $= -2{\cdot}5$, wenn der Wert $\lambda_1 = 68$ (nach van Deventer) benutzt wird.

Alaun.

Ebenfalls nach Formel (1) folgt als rohe Annäherung aus folgenden Daten:

$$M = 464 \quad \Delta V_1 = -0{\cdot}067 \quad \lambda_1 = 12\text{ [1]}$$

$$t = 24 + 273 \qquad \frac{\partial n}{\partial t} = 3{\cdot}3\text{ [2]}$$

für den Druckkoëffizienten

$$\Delta n_{100\ \text{Atm.}} = 13{\cdot}2 \text{ mg}.$$

Inwieweit derartige Berechnungen überhaupt gerechtfertigt sein können, mag aus den nachfolgenden Ableitungen einiger Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit (nach der Formel 3′) beurteilt werden, wobei bemerkt werden muss, dass die direkt gemessenen Löslichkeitsänderungen, die zum Vergleich herangezogen sind, durchaus nicht mit der Genauigkeit und Sicherheit bekannt sind, wie es wünschenswert wäre.

Chlorammonium	$t = 0° + 273$	$t = 18° + 273$
$M = 53{\cdot}5$ $1 + n_0 \frac{A - M}{M} = 0{\cdot}88$ $\frac{2 - \alpha}{2} = 0{\cdot}7$ [3]	$\lambda_1 = 65$ [3] $n_0 = 0{\cdot}221$ [4]	$\lambda_1 = 52$ [3] ($\lambda_1 = 68$ [5]) $n_0 = 0{\cdot}267$ [4]
Daraus berechnet:	$100 \frac{\partial n}{\partial t} = 3{\cdot}1$ mg	$100 \frac{\partial n}{\partial t} = 2{\cdot}6$ mg (resp. 4·5)

aus direkten Messungen: 2·7 mg (für 0°) und 2·4 mg (für 18°).

---

[1] Nach Braun (gemessen bei 0°).
[2] Vergl. Bulletins de l'Acad. l. c. 212.
[3] Wie oben S. 345.
[4] Berechnet nach Angaben von Mulder und Alluard.
[5] Nach van Deventer l. c.

Chlorkalium	$t = 0^0 + 273$	$t = 18^0 + 273$
$M = 74.5$ $1 + n_0 \frac{A - M}{M} = 0.87$ $\frac{2-\alpha}{2} = 0.65$ [1])	$\lambda_1 = 44$ [2]) $n_0 = 0.218$ [3])	$\lambda_1 = 39$ [2]) ($\lambda_1 = 50.3$) [6]) $n_0 = 0.253$ [3])
Daraus berechnet:	$100 \frac{\partial n}{\partial t} = 2.7$	$100 \frac{\partial n}{\partial t} = 2.1$ mg (resp. 2.8)
Beobachtete Werte: [3])	2.0	1.8
Natriumnitrat		
$M = 84.9$ $1 + n_0 \frac{A - M}{M} = 0.71$ $\frac{2-\alpha}{2} = 0.8$ [4])	$\lambda_1 = 23$ [5]) $n_0 = 0.42$ [7])	$\lambda_1 = 24$ [5]) ($\lambda = 25.7$) [6]) $n_0 = 0.46$ [7])
Daraus berechnet:	$100 \frac{\partial n}{\partial t} = 3.1$ mg	$100 \frac{\partial n}{\partial t} = 3.1$ mg (resp. 3.3)
während nach Étard [8]):	2.8	2.8
Kaliumnitrat		
$M = 101$ $1 + n_0 \frac{A - M}{M} = 0.9$ $\frac{2-\alpha}{2} = 0.8$ [4])	$\lambda_1 = 62$ [5]) $n_0 = 0.126$ [7])	$\lambda_1 = 62.7$ [5]) $n_0 = 0.226$ [7])
Daraus berechnet:	$100 \frac{\partial n}{\partial t} = 0.38$	$100 \frac{\partial n}{\partial t} = 0.61$
Aus Löslichkeitsbestimmungen:	0.55 [7])	0.72 [7])

[1]) α angenähert $= 0.7$ aus Gefrierpunktserniedrigung.

[2]) Extrapoliert aus einer Reihe von Werten von λ_m, die aus Winkelmannschen Versuchen berechnet wurden. Für $(\lambda_1)_{18^0}$ unter Benutzung von $\frac{\partial \lambda}{\partial t}$; vergl. Diese Zeitschr. **20**, 166.

[3]) Berechnet aus Angaben von Mulder, de Coppet, Andreä nach Dammer, Chemie II, 2. Nach Étard (Ann. de Chim. et de Phys. **7**, 2) ist der Temperaturkoëffizient zwischen -11^0 und $+25^0$ konstant (1.9 mg pro Grad auf 1 g Lösung).

[4]) Aus Gefrierpunktserniedrigung α ungefähr $= 0.38$.

[5]) Vergl. Anmerkung [2]).

[6]) Nach van Deventer $M.\lambda = 2170$.

[7]) Nach Löslichkeitsangaben (Dammer, Chemie II, 2).

[8]) Ann. de Chim. et de Phys. (2) **7**, 527.

Wenn auch die theoretisch gefundenen Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit erheblich von den experimentell ermittelten abweichen, so ist doch eine gewisse Parallelität nicht zu verkennen[1]), die bei genauerer Kenntnis der einzuführenden Grössen λ, α, A eine vollkommenere Annäherung wahrscheinlich macht. Die Anwendung der van Laarschen Gleichungen in der angegebenen Form scheint demnach, wo es sich um orientierende Berechnung handelt, auch für konzentrierte Salzlösungen statthaft.

IV. Versuchsanordnung.

Mit Hilfe der Cailletetschen Pumpe lassen sich jetzt leicht hohe Drucke erzeugen und messend verfolgen, und ausser dieser manometrischen Messung konnte den Braunschen Versuchen gegenüber noch der Vorteil einer vollständigeren Annäherung an den Sättigungspunkt gewonnen werden. Dieses wurde möglich durch Anwendung eines elektromagnetischen Rührers, der das Durchmischen des festen Stoffes und des Lösungsmittels bewerkstelligte.

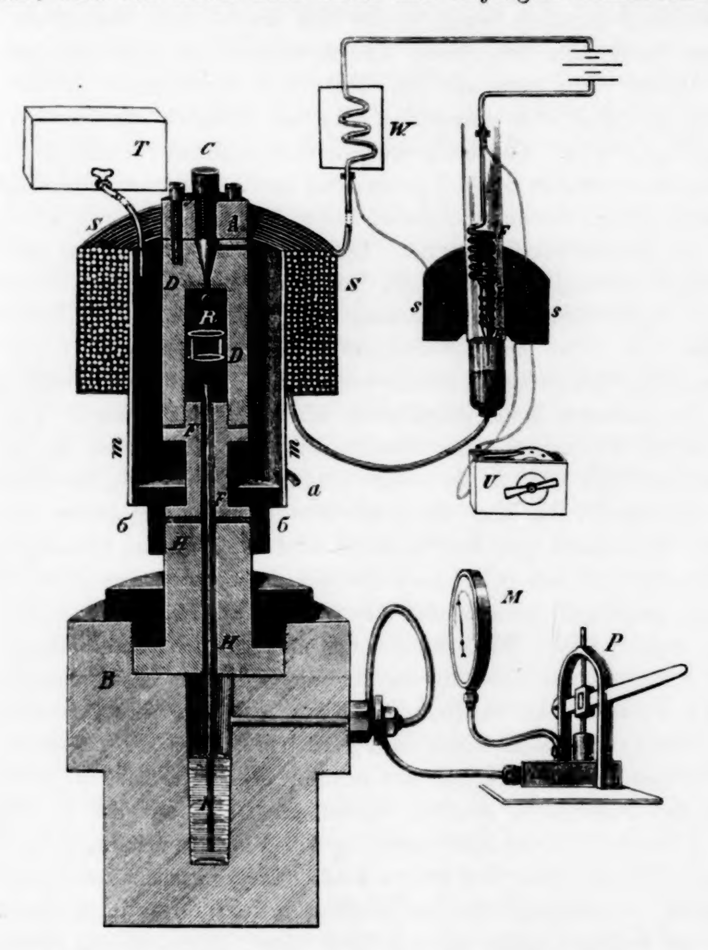
Beistehende schematische Zeichnung giebt die Zusammenstellung der angewandten Hilfsmittel.

P die Druckpumpe und *M* das Federmanometer sind durch ein biegsames Kupferrohr mit dem Stahlblock *B* verbunden. Diese sowie die von einer Stahlschraube gehaltene Messinghülse *H* sind die bekannten einzelnen Teile der Cailletetschen Pumpen. Der Innenraum von *B* ist mit Quecksilber gefüllt, nur in den oberen Teil tritt das Wasser aus der Pumpe. Auf den herausragenden Teil der Messinghülse *H* wird ein starkwandiger Hohlcylinder *D* aufgeschraubt, indem vermittelst einer über den Fuss *F* des Cylinders greifenden Mutter σ, die in das Gewinde der Hülse fasst, *H* und *F* unter Zusammenpressung der Lederscheibe *L* aneinandergezogen werden. Der untere engere Teil *F* des Cylinders *D* war in dessen oberen Teil eingeschraubt und verlötet. Im Laufe der Versuche bewährte sich indessen auch hier eine Lederdichtung besser. Der innere Raum des Cylinders *D*, welcher etwa 40 ccm fasst, kommuniziert nach unten zu durch eine im durchbohrten Fussstück *F* eingekittete Glas- oder Kautschukröhre *K* mit dem im Stahlblock befindlichen Quecksilber. Die obere Mündung des Steigrohrs *K* erweitert sich pi-

---

[1]) So ist bei KNO_3 $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{18^0} > \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{0^0}$ sowohl in der theoretischen als in der experimentellen Zahl; für $NaNO_3$ sind beide einander gleich; bei den Chloriden wird der Löslichkeitskoëffizient mit steigender Temperatur kleiner; übereinstimmend mit der Berechnung.

pettenartig, so dass vom Pumpenwasser nach oben gedrängtes Quecksilber nicht den Boden des Messingcylinders zu berühren braucht. Dieser ist übrigens von innen und aussen vernickelt. Eine zweite Öffnung nach oben, die sich konisch erweitert und dann horizontal in ein Abflussrohr ausläuft, wird von einem nach unten hin verjüngten Schraubenkopf C



gesperrt. Das zur Führung der Verschlussschraube dienende Ansatzstück A ist auf die obere Fläche des Druckcylinders D mit drei kleineren Schrauben aufgesetzt.

Vor dem Zusammenlöten des Hohlcylinders mit seinem Fussstück wird in den zur Aufnahme der Lösung bestimmten Innenraum ein Rührer aus Nickel R von geeigneter Form hineingebracht und das

Kautschukrohr *K* in *F* leicht eingekittet. Ebenso bleibt die Hülse *H* mit dem Block *B* ein für allemal verbunden.

Ist dann auch der Cylinder mit der Fussschraube fest an die Hülse angezogen, so wird der cylindrische Blechmantel *m* auf die Fussschraube *σ*, die zu diesem Zweck mit einer runden Platte versehen ist, aufgesetzt. In den Raum zwischen Druckcylinder und Mantel kann Wasser von konstanter Temperatur aus einem Thermostaten[1]) *T* eingeleitet werden. Zum Abfluss dient dann *a*. Der obere Teil des Mantels ist mit einer starken Drahtspule *S* umwunden, die bei Eintritt des Stromes den Nickelrührer hebt. Das Unterbrechen und Schliessen findet bei *E* im Inneren einer zweiten Spule *s* fortlaufend statt. *E* ist ein Eisenstäbchen, das an einer den Strom zuleitenden Feder hängt und an dessen unterem Ende ein Kupferstift herausragt. Taucht dessen Spitze in das darunter befindliche Quecksilber, so ist ein Strom von 3—4 Ampères durch die grössere Spule und einen Rheostaten *W* geschlossen. Und dieses tritt jedesmal ein, wenn ein Schleifkontakt in dem Uhrwerk *U* mit den Stiften eines Zahnrades zusammenkommt und somit eine Zweigleitung durch die kleinere Spule geschlossen wird. Letztere besteht aus sehr zahlreichen Windungen eines dünnen Drahtes. Der Strom im Nebenschluss wird nie stärker als einige Hundertstel Ampère, so dass die Kontaktstellen in der Uhr durch die Funken nicht angegriffen werden.

Bei der Ausführung der Versuche wird zunächst das Druckgefäss *D* abgeschraubt und mit Hilfe eines dünnhalsigen in *C* eingeführten Trichters mit gesättigter Lösung und einem Überschuss von fein zerriebenem festem Salz gefüllt. Wird dann der Konus *C* leicht aufgesetzt, so ist die in *F* eingekittete Röhre in die Durchbohrung der Hülse einzuführen und die Fussschraube anzuziehen. Wenn man sich von der vollständigen Füllung des Innenraums nach geringem Senken des Pumpenhebels an den austretenden Tropfen der Lösung überzeugt hat, so kann der Konus fest angetrieben werden, worauf der Druck auf die gewünschte Höhe gebracht und das Kühlwasser in den Mantelraum eingeleitet wird. Uhrwerk, Unterbrecher und Rührer sind entweder gleich nach der Drucksteigerung in Bewegung (um das Festbleiben des Rührers in der Krystallmasse zu verhüten) oder werden nach einer Viertelstunde, wenn die Temperatur als ausgeglichen angesehen werden kann, in Thätigkeit gesetzt. Je nach der Natur des untersuchten Salzes, d. h. je nach der Geschwindigkeit der Sättigungsreaktion wird das Uhrwerk früher oder später wieder arretiert und das Durchrühren abgebrochen. Sobald durch Erwärmung der Spule eine Störung der Temperaturfest-

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 70 (Leipzig 1893).

setzung einzutreten drohte, musste eine zeitweilige Unterbrechung dieser Bewegung stattfinden.

Hält man den Sättigungszustand für erreicht, so ist noch das Absetzen der schwebenden Krystalle abzuwarten, was ebenfalls bald mehr bald weniger Zeit in Anspruch nimmt. So dauerte ein Versuch bis zur Entnahme der Probe beim Salmiak höchstens eine, beim Alaun mindestens zwei Stunden. Die Temperatur wurde während der ganzen Zeit im Mantelraum beobachtet, wobei nach Möglichkeit dafür gesorgt wurde, dass sie im inneren Raum je nach dem Temperaturkoëffizienten des Salzes nicht wesentlich von der festgesetzten verschiedene Werte annehmen konnte.

Zum Entnehmen der Probe wird der Überdruck ohne ruckweises Fallen auf Null gebracht, der Verschlusskonus schnell herausgeschraubt und einige Gramm der Lösung in eine wenn nötig vorgewärmte Pipette aufgenommen. Während (nach Ersetzung des Entnommenen) der aufs neue dem Druck ausgesetzte Inhalt durchgerührt wird, kann die Analyse der Probe ausgeführt werden, was volumetrisch oder (beim Alaun) durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah.

Es bleiben bei diesem Verfahren immerhin noch wesentliche Mängel bestehen. Die fühlbarste Unbequemlichkeit ist das Fehlen eines Einblicks in den Verlauf des Versuches, eines Kriteriums für seine Beendigung. Nicht nur, dass eine Verletzung des Steigrohrs und Eintreten von Wasser aus der Pumpe, sowie andere grobe Störungen erst bei der Berechnung der Analysen entdeckt wurden, sondern es konnte überhaupt weder die Einstellung in das Sättigungsgleichgewicht, noch das vollständige Absetzen der suspendierten Krystalle mit Sicherheit als beendet angenommen werden. Ferner verstrich beim Entnehmen der Probe mehr oder weniger an Zeit, während welcher sich Verschiebungen zum neuen dem normalen Druck entsprechenden Gleichgewichtszustande vollzogen. Wenn auch die in diesem Moment entstehenden Krystallflocken nicht so schnell sich absetzen konnten, so verhinderten doch derartige Trübungen, ebenso wie das Perlen absorbierter Luft, die noch vom Durchrühren aufgeschlemmten oder von den Wänden herabgefallenen Krystalle in der Probe wahrzunehmen. Es gelang auch nicht die Zeit zwischen dem Sinken des Druckes und der Abtrennung einer Probe dadurch abzukürzen, dass man mit einem Rest des Überdruckes einige Kubikcentimeter der Lösung durch die seitlich austretende Öffnung herausschleudern liess, da gleichzeitig immer ungelöste Krystalle mitgerissen wurden. Dabei geriet auch das Quecksilber unvermeidlicher Weise in den unteren Teil des verlöteten Druckcylinders.

War die entnommene Probe nicht schon durch ihr Aussehen als wertlos gekennzeichnet, so wurde sie gewogen, mit einer bekannten Menge Wasser verdünnt und in einem aliquoten Teil zur Gehaltbestimmung benutzt.

V. Versuchsergebnisse.

Zeigte das Manometer bei einem Versuch 500 Atmosphären, so konnten die Schwankungen leicht mit Hilfe des durch eine Schraube verschiebbaren Kolbens der Druckpumpe innerhalb der Grenzen ± 5 Atm. eingeschränkt werden.

Der Ablesungsfehler betrug bei der Druckmessung demnach $1\,^0/_0$.

Die Temperatur im Mantelraum variierte innerhalb der Grenzen 18·5° bis 19·0°, sie konnte im Inneren wohl um etwa $\pm 1^0$ vom Mittelwert abweichen.

Die gefundene Löslichkeit n (Gramme Salz in einem Gramm der Lösung) ist je nach dem Temperaturkoëffizienten $\pm \frac{\partial n}{\partial t} \cdot \Delta t$ unsicher. Für $\Delta t = 1$ ist der Fehler

$$\text{bei } NH_4Cl \quad n = 0{\cdot}267 \pm 0{\cdot}0023$$

etwa $1\,^0/_0$.

Die Sättigungskonzentrationen wurden bestimmt durch Wägung einer Probe und Verdünnung bis zur Marke eines Ballons, von dessen Inhalt dann 10 ccm mit einer Pipette entnommen und mit der Titreflüssigkeit verglichen wurden.

Bei dem zu berechnenden $\Delta n = \frac{n_{500\text{ Atm.}} - n_0}{500 \pm 5}$ waren aus diesen Ursachen im schlimmsten Fall Schwankungen von $5\,^0/_0$ vorauszusehen.

Da jedoch die Unzulänglichkeiten beim Sättigungsprozess und beim Entnehmen der Probe bedeutend grössere Schwankungen der Konzentrationsdifferenzen verursachten, so konnte bei diesem Verfahren eine weitergehende Genauigkeit der Messungen (sowie eine Bestimmung der Manometerkorrektion) nicht von Nutzen sein. Aus demselben Grunde war auch von einem Reinigen und Umkrystallisieren der von Kahlbaum bezogenen Salze bei diesen Versuchen abgesehen.

Chlornatrium.

Ich führe nun als Beispiel den letzten mit Chlornatrium ausgeführten Versuch vollständig an.

Nach $2^1/_2$ stündiger Einwirkung des Druckes auf ein beständig durchgerührtes Gemisch von gesättigter Lösung und fein zerriebenem

Salz (während welcher Zeit die Temperatur im Mantelraum zwischen 18° und 19° schwankte) wurde ein Teil der so erhaltenen gesättigten Lösung, dessen Menge 5·910 g betrug, auf $^1/_3$ Liter verdünnt. 10 ccm davon waren äquivalent 23·90 ccm Silbernitratlösung. 1 ccm dieser Lösung entsprach 2 mg *NaCl*. Im ganzen Volum waren somit enthalten:

$$\frac{2 \times 23{\cdot}90}{10} \cdot \frac{1000}{3} \text{ mg } NaCl,$$

mithin im Gramm der Probe 270 mg Salz. Die Konzentration der Lösung betrug also 27·0%.

Die so erhaltenen Löslichkeitszahlen sind in Milligrammen auf ein Gramm Lösung ausgedrückt zur nachstehenden Tabelle vereinigt.

Da die Versuchstemperaturen, die alle innerhalb der äussersten Grenzen 18·5° ± 1·5° lagen, keinen Einfluss auf die Resultate haben konnten, ein solcher auch bei der wechselnden Versuchsdauer von 1—3 Stunden nicht zu bemerken war, so sind die im Versuchsprotokoll notierten Thermometer- und Zeitbestimmungen in der Tabelle fortgelassen. Um die Löslichkeit bei hohem Druck mit der normalen vergleichen zu können, wurde letztere nicht im Thermostaten und in Glasgefässen bestimmt, sondern die Sättigung bei dem Druck von einer Atmosphäre unter den gleichen Umständen im selben Druckcylinder erreicht und in gleicher Weise gemessen.

Löslichkeit des *NaCl*

0 Atm. ausgehend von ungesättigten Lösungen	0 Atm. ausgehend von übersättigten Lösungen	500 Atm. ausgehend von ungesättigten Lösungen	500 Atm. ausgehend von übersättigten Lösungen
251		267	
264	266	266	
266	261	266	273
265	268	268	272
246	264	270	
266			
267			
265			
263			

Die linken Kolonnen unter den Rubriken 0 Atm., sowie unter 500 Atm. enthalten Löslichkeitszahlen, die gewonnen wurden, indem man von Lösungen geringerer Konzentration ausging. Es sind also in diesem Fall nur die höchsten Werte, welche einer vollständigen Sättigung entsprechen.

Rechts von ihnen sind die Konzentrationen vorher übersättigter Lösung angegeben, die an Gehalt verlieren mussten, um sich unter den

gegebenen Umständen in den Gleichgewichtszustand einzustellen. Unter diesen sind die **kleinsten** Werte die zuverlässigsten.

Bildet man mit Rücksicht darauf die Mittelwerte aus den grössten Zahlen der Kolonnen links und aus den kleinsten rechts, so erhält man:

$$n_0 = 0{\cdot}264\,\text{g} \quad n_{500} = 0{\cdot}270\,\text{g}.$$

Die Differenz beträgt nur 6 mg, so dass $\varDelta n_{100} = 1{\cdot}2$ mg die Mehrauflösung in einem Gramm Lösung für eine Drucksteigerung von 100 Atm. bedeutet. Diese Zahl ist gewiss ihres geringen Betrages wegen mit einem sehr grossen prozentischen Fehler behaftet, doch kann man aus den Versuchen schliessen, dass sie grösser als Null und jedenfalls bedeutend kleiner, als der aus der Formel (2) berechnete Wert 3·2 sein muss.

Braun hatte als grösste Mehrauflösung 3·2 mg gefunden. Bei den höchsten angewandten Druckgrössen nahm diese Menge wieder ab. Nach Sorby müssten bei 100 Atm. 1·1 mg mehr aufgenommen werden, was mit der beobachteten Grösse $\varDelta n_{100} = 1{\cdot}2$ sehr gut übereinstimmt. Moeller giebt eine fast ebenso grosse Gehaltzunahme, nämlich 1 mg in 1 g Lösung schon für eine Drucksteigerung von 20 Atm. an.

Da Braun die Abnahme des Druckkoëffizienten ε bei steigendem Druck konstatiert hatte, indem er schliesslich sogar eine Ausscheidung von Chlornatrium aus gesättigter Lösung beobachten konnte (wofür er etwa 1500 Atm. berechnet), so schien es nötig, einige Versuche in kleineren Intervallen des Druckes auszuführen, um über die Möglichkeit einer etwaigen grösseren Konzentrationsänderung zwischen 0 und 300 Atm. Auskunft zu erhalten. Eine solche konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, und da die Versuchsfehler einen Schluss auf die Änderung von $\varDelta n_{100}$ in diesem Intervall zu ziehen nicht gestatten, so können die bei 300 Atm. beobachteten Konzentrationen 0·265, 0·264, 0·268 keine Verwertung finden.

Chlorammonium.

In gleicher Weise wurden für dieses Salz die Sättigungen unter verschiedenen Drucken erzielt und die Bestimmungen und Rechnungen ausgeführt. Indes war hier der Einfluss der Temperaturschwankungen bedeutend grösser. Es wurde daher darauf geachtet, dass wenigstens im umgebenden Bade höchstens einige Zehntel Grad als Abweichungen von der einzuhaltenden Temperatur vorkamen. Wich das Mittel aus den beobachteten Werten von dieser Temperatur um mehr als 0·1° ab, so wurde die entsprechende kleine Löslichkeitsänderung, die indes nur die letzte ohnehin unsichere Dezimalstelle beeinflusste, als Korrektion in Rechnung gebracht. Das Gleichgewicht stellte sich bei diesem Salze

schneller ein, als bei den beiden anderen, so dass die Versuchsdauer nur eine halbe bis eine Stunde zu betragen brauchte. Es wurde aber häufig Kupfer an den durch die Vernickelung weniger gut geschützten Stellen aufgelöst und dadurch die Lösung nicht nur blau gefärbt, sondern zuweilen auch durch basische schwerlösliche Salze unbrauchbar gemacht.

Auch beim Chlorammonium wurde zum Vergleich der Löslichkeit unter höherem Druck eine Bestimmungsreihe unter normalem Druck im selben Raum und unter gleichen Temperaturverhältnissen ausgeführt.

Löslichkeit des NH_4Cl. mg Salz in 1 g Lösung.

bei 0 Atm.	bei 500 Atm.
271	258
273	258
(276)	259
271	259
272	(247)
273	(269)
272*	263
274*	254*
272	258

Die eingeklammerten Werte wurden nicht zur Bildung der Mittelwerte herangezogen. Zwei von ihnen, die, wie fast alle anderen, erhalten wurden durch Abkühlenlassen heiss gesättigter Lösungen, konnten Übersättigungen bedeuten. Die abnorm kleine Zahl (247) konnte nur durch ein nachher nicht mehr zu konstatierendes Versehen sich eingeschlichen haben, vielleicht durch Hineintreten des Pumpenwassers. Bei den letzten mit einem Stern versehenen Löslichkeitszahlen war die ursprüngliche Lösung eine kalt gesättigte von geringerer Konzentration.

Nach diesen Versuchen werden also infolge eines Anwachsens des Druckes auf 500 Atm. 14 mg aus jedem Gramm der unter normalen Umständen gesättigten Lösung ausgefällt. Die grösste von Braun mit noch höheren Drucken erreichte Ausscheidung betrug 22 mg (für etwa 900 Atm.). Aus der gefundenen Differenz von 14 mg folgt $\Delta n_{100} = -2{\cdot}8$ mg (berechnet: 2·5 resp. 3·3 nach (1) und 3·7 nach (2)).

Aus Sorbys Versuchen lässt sich entnehmen, dass die Konzentrationsdifferenz der gesättigten Lösung für eine Drucksteigerung von 164 Atm. — 2·6 mg auf jedes Gramm betragen hatte, wonach $\Delta n_{100} = -1{\cdot}6$ wäre[1]).

[1]) Nach den von Ostwald citierten Angaben berechnet: Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Auflage) I, 1045.

Alaun.

Obgleich für dieses Salz sich die Druckwirkung nur in grober Annäherung berechnen liess, schien es doch wünschenswert, einige Löslichkeitszahlen bei höheren Drucken zu bestimmen, weil sich aus der Schätzung des Wertes Δn_{100} wenigstens so viel ergeben hatte, dass in diesem Falle ein besonders deutlicher Einfluss zu beobachten sein würde. Der Gehalt der bei 0·200, 400 Atm. gesättigten Lösungen wurde bestimmt durch pyknometrische Wägungen und Benutzung der entsprechenden Daten der Landolt-Börnsteinschen Tabellen. So wurde gefunden:

Löslichkeit des Alauns bei 23·0° bis 23·5°.

Überdruck: 0		200		400	
113·6		120·4		140·0	
115·0	114·8	121·3		142·0	
109·7	115·7	125·2			144·2
114·3			124·9		144·0
114·8			130·5		

Die Zahlen bedeuten Milligramme Salz in 1 g Lösung. Von ungesättigter Lösung ausgehend, wurden die Konzentrationen der Kolonnen links gefunden. Rechts von ihnen sind die von der andern Seite erreichten Sättigungskonzentrationen zusammengestellt. Als Mittelwerte aus den grössten Werten der ersteren und den kleinsten der an übersättigten Lösungen gewonnenen Zahlen sind folgende Sättigungsverhältnisse abgeleitet:

für 0 Atm. $n = 0{\cdot}115$ g
„ 200 „ $n = 0{\cdot}125$
„ 400 „ $n = 0{\cdot}142$

folglich ist:

zwischen 0 und 200 $\Delta n = 5$ mg
„ 200 „ 400 $\Delta n = 6{\cdot}7$ „

Aus einer 11·5-prozentigen Lösung wird also durch 400 Atm. Überdruck eine Lösung von 14·2 Prozent, indem sich in 100 g Lösung 2·7 g mehr auflösen. Dieselbe Mehraufnahme würde durch eine Temperatursteigerung von etwa 8° erreicht werden.

VI. Zusammenfassung.

Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Konzentrationszunahmen Δn_{100} und in den letzten beiden Kolonnen einen Vergleich der bei 500 Atm. erreichten Mehrauflösung (für Alaun 400 Atm.) mit den grössten von Braun beobachteten Kon-

zentrationsänderungen unter einem nicht gemessenen, aber sicher sehr viel höheren Druck. Die Zahlen bedeuten Milligramme Salz, die in 1 g Lösung aufgenommen werden.

	Δn_{100} berechnet aus der Formel		Gefunden Δn_{100}	Δn_{100} berechnet nach den Angaben von		Gefunden bei 500 Atm.	Braun bei über 900 Atm.
	(1)	(2)		Möller	Sorby		
NaCl		3·2	1·2	5	1·1	6·0	2·3
NH_4Cl	—3·3 resp. — 2·5	— 3·76	— 2·8		— 1·6	— 14	— 22
Alaun	13·2		5 bis 6·7			bei 400 Atm. 27	32

Es zeigt sich also, dass die bei Drucksteigerungen beobachteten Gehaltveränderungen kleiner sind, als die berechneten. Die Abweichungen können in erster Linie aus der Unzulänglichkeit der zur Berechnung herangezogenen Konstanten erklärt werden, in beträchtlichem Masse aber auch durch die Fehler der Versuche.

Sind schon die Löslichkeitsbestimmungen bei normalen Verhältnissen mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden, so waren bei der (in Anbetracht der grossen Drucksteigerungen notwendigen) Vereinfachung der übrigen Versuchsanordnung grössere Schwankungen in den erhaltenen Zahlen wohl zu erwarten, zumal noch die erwähnte Fehlerquelle der Probenahme nach Aufhebung des Druckes hinzukam.

Da aber das Lösungsgleichgewicht immer durch eine Reihe von Versuchen von beiden Seiten aus aufgesucht wurde, so können die mitgeteilten Zahlen vielleicht beanspruchen, wenigstens insoweit ein kleiner Fortschritt zu sein, als ihnen zufolge wesentlich grössere Konzentrationsänderungen durch hohe Drucke nicht zu erwarten sind, was aus den bisherigen Bestimmungen ohne Anwendung einer Rührvorrichtung nicht zu entnehmen war.

Aus der Zusammenstellung mit den von Braun gefundenen Gehaltänderungen ist ersichtlich, dass letztere in der That im Verhältnis zu den sehr hohen Drucken zu niedrig ausgefallen waren.

Ein Rückschluss aber auf die Konstanten, von denen nach Gleichung (2) der Druckkoëffizient der Löslichkeit abhängt, lässt sich aus der Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Werten zur Zeit noch nicht ziehen, da wenigstens einige der konstanten Grössen genau bestimmt sein müssten, und da der berechnete Koëffizient $\frac{\Delta n}{\Delta p}$ nur dann streng genommen ein Mass für die zu erzielenden Mehrauflösungen ist, wenn diese bei geringen Druckdifferenzen beobachtet werden könnten.

Es ist aber mit den gewöhnlichen Methoden kaum möglich, in der Untersuchung der Gehaltdifferenzen bis zu so nahe bei einander liegenden Sättigungszuständen zu gehen, und für einen Druck von 100 Atm. und darüber ändern sich wahrscheinlich schon die den Molekularzustand charakterisierenden Zahlen α und A, sowie jedenfalls ΔV, dessen Abhängigkeit vom Druck sich aus der Differenz der Kompressionskoëffizienten von Lösung und festem Salz berechnen liesse, sobald die Zusammendrückbarkeit der festen Salze genügend bekannt wäre.

Die Genesis von Daltons Atomtheorie.

Von

Heinrich Debus.

Einleitung.

H. E. Roscoe und A. Harden haben im Anfang dieses Jahres ein Buch mit dem Titel: „Eine neue Ansicht über die Entstehung von Daltons Atomtheorie“ veröffentlicht[1]). In der Einleitung heisst es:

„Ein aufmerksames Studium der vor kurzem in dem Archiv der Literary and Philosophical Society of Manchester gefundenen Notizbücher Daltons hat uns zu Ansichten über die Entstehung seiner Atomtheorie geführt, die von den gewöhnlich angenommenen sehr weit abweichen. Man hat bisher geglaubt, die Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen sei durch zufällige Beobachtungen gemacht, und Dalton, indem er nach einer Erklärung dieser merkwürdigen Thatsache gesucht, sei auf den Gedanken gekommen, die chemische Verbindung als eine Aneinanderlagerung stofflich verschiedener Atome, von bestimmtem Gewicht, zu betrachten. In dieser Weise sei die Anwendung der Atomtheorie zur Erklärung der durch chemische Analysen ermittelten Thatsachen entstanden.“

Weiter meinen Roscoe und Harden:

„Die Geschichte habe thatsächlich den umgekehrten Weg genommen. Es war die Theorie der Existenz von Atomen verschiedenen Gewichts, welche Dalton zur Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen führte.“

Diese Ansicht von Roscoe und Harden ist nicht neu. In einer im Mai 1894 publizierten Schrift[2]) habe ich, nach Angaben von Dalton, geschlossen, dass die Atomtheorie der Führer zum multiplen Ge-

---

[1]) A new view of the origin of Daltons atomic theory, a contribution to chemical history, by Henry E. Roscoe and Arthur Harden. London, Macmillan & Co. 1896.

[2]) Über einige Fundamentalsätze der Chemie, insbesondere das Dalton-Avogadrosche Gesetz. Von Dr. Heinrich Debus. Cassel, Hofbuchhandlung von Gustav Klaunig 1894. S. 44—45.

setz gewesen sei. Es freut mich, dass Roscoe und Harden meine Ansicht bestätigen.

In derselben Abhandlung, S. 58, habe ich auch das sogenannte Avogadrosche Gesetz auf Daltonsche Anschauungen zurückgeführt. Nach Roscoe und Harden soll Dalton nie an die Hypothese von Avogadro geglaubt haben. Ich soll Begriffe verwechselt und mich so geirrt haben. Der Vorwurf trifft mich nicht, aber ich bin, im Interesse der Wissenschaft, genötigt, meine Schlussfolgerungen etwas näher zu begründen und zu zeigen, dass der Irrtum nicht auf meiner Seite liegt.

Die Atomtheorie in Verbindung mit der Lehre, dass gleiche Volumina verschiedener Gase bei normalem Druck und Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, bilden die Basis der wissenschaftlichen Chemie. Und da jeder doch gern weiss, wie das Fundament seines Hauses gelegt ist, so glaube ich, dass die folgenden Erörterungen auch einem grösseren Kreis von Fachgenossen willkommen sein werden, um so mehr, da sie auch einiges Neue von allgemeinem Interesse bringen. Da die Daltonschen Bezeichnungen zuweilen von den heutigen abweichen, so sind die folgenden Erklärungen nötig.

Die elementaren Gase bestehen nach ihm aus getrennten, sehr kleinen, von einer vielmal grösseren Atmosphäre des Wärmestoffs umgebenen, unteilbaren Teilchen, Atome genannt. Die zusammengesetzten Molekeln entstehen durch Aneinanderlagerung verschiedener Atome. Die Molekel Sauerstoff besteht also aus einem Atom Sauerstoff, die Molekel Kohlenoxyd aus einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Sauerstoff. In der Regel sagt Dalton „Atom“ und nicht „Molekel“. So z. B. nennt er eine Molekel Wasser ein Atom (zusammengesetztes) Wasser. Ich werde in dieser Abhandlung die Daltonschen Begriffe durch unsere heutigen Bezeichnungen wiedergeben. Da die Wärmeatmosphären der Molekeln vielmal grösser wie die festen Kerne sind, so darf man alle Molekeln als Kugeln betrachten. Das Volumen einer Molekel ist gleich dem Volumen des festen Kerns und dem Volumen der Wärmeatmosphäre zusammengenommen. Alle Molekeln eines reinen Gases haben gleiches Volumen.

Abkürzungen.

NS. bedeutet: „New System of Chemical Philosophy by John Dalton“. Manchester 1808—1810. Pt. I und II.

R. „ „A new view of the origin of Daltons atomic theory by H. E. Roscoe and Arthur Harden.“ London, Macmillan & Co. 1896.

O. „ Ostwalds Klassiker Nr. 8. Leipzig, W. Engelmann.

Al. „ Alembic Club Reprints Nr. 2. Edinburgh by W. F. Clay.

D. bedeutet: „Über einige Fundamentalsätze der Chemie von Dr. H. Debus.“ Cassel, Hofbuchhandlung von Gustav Klaunig 1894.
M. „ Molekulargewicht.
S. „ Spezifisches Gewicht.
M/S. „ Molekularvolumen nach Daltons Definition (*NS.* 188 u. 226 Anmerk.) (*R.* 16, 25). Die Division wird im Text durch einen schief gestellten Strich bezeichnet: $\frac{M}{S} = M/S$.

Dem Satz, dass die Molekularvolumina der verschiedenen Gase einander gleich sind, begegnen wir bei Dalton, und später bei Avogadro als Hypothese, 50 Jahre nachher taucht er als ziemlich feststehendes empirisches Gesetz wieder auf. Er wird mit $M/S = C$ bezeichnet, worin C eine für alle Gase bei normalem Druck und normaler Temperatur gleiche Konstante bedeutet.

(S. . . .) bedeutet Seite dieser Abhandlung.

I. Daltons Atomtheorie.

Unter den Chemikern[1]) war früher vielfach die Ansicht verbreitet, und ist es vielleicht noch, dass Dalton die Hypothese von unteilbaren Atomen ersonnen habe, um das Gesetz der multiplen Proportionen zu erklären. Das ist nun nicht der Fall, die Annahme, dass die Objekte unserer Wahrnehmungen Aggregate von sehr kleinen unteilbaren Teilchen sind, ist älter wie alle Wissenschaft, sie wird einem um 1100 v. Ch. zu Sidon lebenden phönizischen Weisen zugeschrieben (*D.* 35). Von den Griechen weiter entwickelt, wurde sie nach Zerstörung des römischen Weltreichs vergessen und erst Mitte des 17. Jahrhunderts durch Gassendi wieder an das Licht gezogen. Boyle wandte sie auf chemische Erscheinungen an, Newton zur Erklärung des Boyleschen Gesetzes, und die Chemiker des vergangenen Jahrhunderts benutzten sie, um sich die qualitative Seite der chemischen Vorgänge anschaulich zu machen (*D.* 38 ff.). Dalton scheint den Atombegriff von Newton entlehnt zu haben (*R* **13,** 123) und benutzt ihn schon früh zur Erklärung der Diffusion, Absorption u. s. w. Aber damit begnügte er sich nicht. Später, um die Atomtheorie der Chemie dienstbar zu machen, bereicherte er sie mit einer ganzen Reihe von Hypothesen. Die Gruppe dieser Hypothesen ist die Daltonsche Atomtheorie. Die wesentlichen Sätze derselben sind:

1. Wenn zwei Elemente nur eine Verbindung bilden, dann muss man annehmen, dass diese eine binäre ist, also nur ein Atom von jedem enthält.

---

[1]) Liebig, Handbuch der Chemie mit Rücksicht auf Pharmacie. Heidelberg 1843. S. 65.

2. Wenn zwei Elemente zwei Verbindungen bilden, dann ist anzunehmen, dass die eine Verbindung eine binäre, $A + B$, die andere eine ternäre, $A_2 + B$, oder $A + B_2$ ist.

3. Bilden zwei Elemente drei Verbindungen, dann ist die eine binär, die beiden andern aber ternär zusammengesetzt.

4. Sind von zwei Elementen vier Verbindungen bekannt, dann ist eine davon binär, zwei ternär und eine quaternär zusammengesetzt:

$$A + B,\ A_2 + B,\ A + B_2,\ A + B_3.$$

5. Eine binäre Verbindung sollte ein grösseres spezifisches Gewicht haben, als wie eine blosse mechanische Mischung der Bestandteile.

6. Eine ternäre Verbindung sollte ein grösseres spezifisches Gewicht haben, als wie eine mechanische Mischung einer binären Verbindung und einem Element in demselben Verhältnis, wie sie in der Verbindung enthalten sind.

7. Die obigen Grundsätze finden auch Anwendung auf Verbindungen zusammengesetzter Körper. Die Symbole A oder B bedeuten ein Atom, A_2 oder B_2 zwei Atome u. s. w. (*NS.* 214, *D.* 54—57, *O.* Nr. 3, S. 16). Die Frage ist: Wie kam Dalton zu diesen Grundsätzen?

Roscoe und Harden wollen die Antwort in Notizen entdeckt haben, die sich Dalton zu einer in London am 27. Januur 1810 gehaltenen Vorlesung gemacht hatte (*R.* 13). Ich lasse einen kurzen Auszug dieser Notizen hier folgen.

„Da die folgenden Vorlesungen über die chemischen Elemente und ihre Verbindungen viel Neues und Wichtiges enthalten, so mag es wünschenswert erscheinen eine kurze historische Skizze des Gedankenganges und der Erfahrungen zu geben, die mich zu den zu erwähnenden Ergebnissen geleitet haben.

Seit langem gewohnt meteorologische Beobachtungen zu machen, sowie über die Beschaffenheit und das Wesen der Atmosphäre nachzudenken, habe ich mich oft gewundert, wie eine Mischung von zwei oder mehreren Gasen eine homogene Masse bilden kann, die in allen mechanischen Beziehungen sich wie eine aus einer Substanz bestehende Atmosphäre verhält."

Zum Verständnis dieser Worte Daltons sei bemerkt, dass man damals glaubte, eine Mischung von Gasen von verschiedenem spezifischen Gewicht sollte sich in Schichten nach dem spezifischen Gewicht ordnen. In unserer Atmosphäre sollte zu unterst eine Schicht Kohlensäure, über dieser eine Schicht Sauerstoff, und endlich über beiden das leichtere Stickgas sich ansammeln. Die Erfahrung aber lehrte, dass Luft, aus verschiedenen Höhen genommen, gleich zusammengesetzt war. Ja, man

fand, dass ein leichteres Gas, wie Wasserstoff, über einem schweren, wie Kohlensäure, geschichtet, sich nach unten und die Kohlensäure nach oben bewege, bis beide Gase gleichmässig gemischt waren.

Diese Erscheinungen erklärte man durch eine schwache chemische Anziehung, die gegenseitige Abstossung der Molekeln als Wirkung der Wärmeatmosphären (S. 360). Die kugelförmigen Gasteilchen dachte sich Dalton im Gleichgewichtszustand, etwa wie einen Haufen Kanonenkugeln geordnet (*NS.* 189), und damit jede Kugel von allen Seiten gleichmässig gedrückt, und ihrerseits gleichen Gegendruck leisten konnte, betrachtete er alle Molekeln, auch die verschiedenen Stoffes, als gleich gross. Das bedeutet aber, dass der Ausdruck für das Molekularvolumen M/S für alle Gase denselben konstanten Wert erhält, $M/S = C$, oder die später auch von Avogadro angenommene Hypothese (*NS.* 188ff., *D.* 52).

Die Luft besteht (*Al.* 14) aus 77·88 Vol Stickstoff, 21·2 Vol Sauerstoff und 0·066 Vol Kohlensäure, und da gleich grosse Raumteile dieser Bestandteile eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, so sind in der Atmosphäre neben einer Mol Kohlensäure 31·8 Mol Sauerstoff und 117 Mol Stickstoff gegenwärtig. Ist es nun das Streben eine chemische Verbindung zu bilden, welches die Diffusion der Gase veranlasst, dann müssen höchst komplizierte Verbindungen in der Atmosphäre entstehen, welche aber Dalton so unwahrscheinlich erschienen, dass er chemische Anziehung als Ursache der Gasdiffusion verwarf.

Nach Beschreibung anderer vergeblicher Versuche, die Diffusion der Gase zu erklären, fährt Dalton fort:

„Im Jahre 1801 ersann ich eine Hypothese (*NS.* 153), welche die bisherigen Schwierigkeiten aus dem Weg räumte. Ich nahm an, nur Molekeln gleicher Art stiessen sich gegenseitig ab, Molekeln verschiedener Art wären ohne gegenseitige Wirkung. Nach dieser Hypothese lässt sich die Gasdiffusion leicht begreifen, gleichgültig, ob das spezifische Gewicht der Gase gross oder klein, auch war sie im Einklang mit Newtons Theorem. Aber trotz ihrer Nützlichkeit war sie doch mit einigen unwahrscheinlichen Zügen behaftet. Man musste nämlich so viele Repulsivkräfte annehmen, als es Gasarten gab, und überdies voraussetzen, dass Wärme keine abstossende Kraft ausübe.

Indem ich diesen Gegenstand später wieder in Erwägung zog, fiel mir ein, dass ich bis dahin nicht erwogen hatte, wie sich Gase mit Partikeln von verschiedenem Rauminhalt, wo also M/S für jedes Gas einen andern Wert besitzt, zu einander verhalten würden. Und mit der weiteren Annahme, dass die Wärmeatmosphären die Ab-

stossung bedingen, erkannte ich: dass kein Gleichgewichtszustand zwischen Partikeln von ungleicher Grösse bestehen kann.

Diese Vorstellungen entwickelte ich im Jahre 1805. Ich fand bald, dass die Molekularvolumina verschieden sein **müssen**. Denn da 1 Vol Stickstoff und ein Volum Sauerstoff zwei Vol Stickoxyd geben, so folgt, dass die zwei Vol Stickoxyd nicht mehr Molekeln wie ein Vol Stickstoff oder ein Vol Sauerstoff enthalten können[1]). Der Ausdruck M/S ändert von Gas zu Gas seinen Wert. Wir begreifen so die Diffusion der Gase ohne eine andere Kraft als die Wärme zu Hilfe zu nehmen. Vorstehendes enthält meine gegenwärtige Ansicht von der Konstitution der gemischten Gase (Jahr 1810).

Die verschiedene Grösse der Partikeln der Gase, bei gleicher Temperatur und Druck, einmal nachgewiesen, war nun die Aufgabe die relative Grösse und Gewicht, sowie die relative Anzahl der Molekeln in einem gegebenen Volumen zu bestimmen. Diese Aufgabe leitete zu den Verbindungen der Gase und zu der Anzahl der Atome in solchen Verbindungen . . ." (*R.* 13—17).

Auf vorstehende Anmerkungen Daltons bauen Roscoe und Harden eine hier in ihren Hauptzügen folgende Genesis der Atomtheorie:

„Wägt man alle Thatsachen gegeneinander ab, so neigt sich das Zünglein stark zu gunsten der von Dalton im Jahre 1810 in London gemachten Angabe, dass er zu seiner chemischen Atomtheorie durch blosse physikalische Spekulationen gekommen sei . . . Im Laufe seiner Studien trat ihm (Dalton) das Problem die relativen Durchmesser (Size, Volumen) der Molekeln zu bestimmen entgegen. Um diese Aufgabe zu lösen, nahm Dalton seine Zuflucht zu den Resultaten der chemischen Analyse, nahm an, dass Verbindung immer in der möglichst einfachen Weise zwischen Teilchen von verschiedenem Gewicht vor sich gehe, wodurch sich seine Theorie von den historischen Spekulationen der Griechen unterscheidet. Die Anwendung dieser Vorstellung auf Körper im allgemeinen führte Dalton notwendig zum Gesetz der multiplen Proportionen . . ." (*R.* 50—51).

Roscoe und Harden wollen sagen: „das Bedürfnis die Molekularvolumina der Gase kennen zu lernen, führte Dalton zur Erfindung seiner Atomtheorie". In meiner vor zwei Jahren veröffentlichten Schrift „Über einige Fundamentalsätze der Chemie" habe ich gesagt (*D.* 58), dass Dalton die Molekularvolumina der Gase bestimmen wollte, um seine Hypothese $M/S = C$ mit der Erfahrung zu vergleichen. Hierzu

[1]) Weil die Molekeln der elementaren Gase einzelne Atome sind.

bedurfte er der Atom-, respektive Molekulargewichte, und das Bedürfnis, diese zu bestimmen, veranlasste die Aufstellung seiner Atomtheorie.

Die von Roscoe und Harden vertretene Ansicht stimmt also in der Hauptsache mit der meinigen überein.

Es ist mir nun höchst angenehm, dass Roscoe und Harden, nach Einsicht von Daltons Notizen, sich meiner Ansicht anschliessen, aber um so mehr muss ich bedauern, die Gründe, welche sie geleitet haben, nicht anerkennen zu können.

Was die erste Behauptung von Roscoe und Harden, Dalton habe im Jahre 1810 in London erklärt, dass er zu seiner chemischen Atomtheorie durch blosse physikalische Spekulationen geleitet sei, anbetrifft, so muss ich gestehen, dass ich dieser Erklärung Daltons nirgends begegnet bin. Auch aus den S. 362—364 beschriebenen Notizen kann ich eine solche Behauptung nicht ableiten.

Diese Notizen sind zweierlei Art. Zuerst beschreibt Dalton ziemlich ausführlich die Geschichte einer ihn befriedigenden Theorie der Diffusion der Gase und wendet sich dann plötzlich zur Atomtheorie. Zwischen beiden, Gasdiffusion und Atomtheorie, liegt eine grosse Kluft (S. 364). Wie er über diese Kluft gelangte, erfahren wir nicht, weder von ihm noch von den Herren Roscoe und Harden. Und doch ist das die Hauptsache.

Zur Erklärung der Gasdiffusion brauchte Dalton nur zu wissen, ob die Volumina der Molekeln verschiedener Gase gleich gross sind oder nicht. „Ich fand bald", schreibt er, „dass die Molekeln verschiedener Gase ungleiches Volumen besitzen müssen, weil 1 Vol Stickstoff und 1 Vol Sauerstoff 2 Vol Stickoxyd bilden". Um dieses zu erkennen, bedurfte er seiner (S. 361) erwähnten Atomtheorie nicht.

Die auf die Atomtheorie bezüglichen Notizen lauten:

> „Die verschiedene Grösse der Partikeln der Gase bei gleicher Temperatur und Druck einmal nachgewiesen, war nun die nächste Aufgabe, die relative Grösse und Gewicht, sowie die relative Anzahl der Molekeln in einem gegebenen Volumen zu bestimmen" (S. 364).

Erinnert man sich, dass man es hier mit einzelnen Notizen für eine Vorlesung und nicht mit einer zusammenhängenden Erzählung zu thun hat, dann darf man fragen, ob sich die letzte Notiz über die Atomtheorie auf die vorhergehende über Gasdiffusion bezieht. Es scheint so. Aber damit ist nicht gesagt, dass die im Jahre 1805 von Dalton aufgestellte Theorie der Diffusion der Gase die Mutter seiner Atomtheorie gewesen ist. Er kann sich schon früher, ehe er erkannte, dass die Molekeln verschiedener Gase einen verschiedenen Rauminhalt haben müssen,

mit Bestimmungen von Atom- und Molekulargewichten und Berechnungen der Durchmesser der Atome beschäftigt haben, ohne jedoch so entscheidende Resultate, wie im Jahre 1805, zu erhalten. Und diese Vermutung wird durch mehrere Thatsachen, die teilweise Roscoe und Harden angeben, zur Gewissheit erhoben.

Den Gedanken, das Verhalten von Gasen mit ungleichem Molekularvolumen in Erwägung zu ziehen, hatte Dalton, nach eigener Angabe, im Jahre 1805 (*R.* 16). Ist nun Roscoes und Hardens Ansicht über die Entstehung der Atomtheorie richtig, dann muss 1805 das Geburtsjahr der letzteren und zugleich das Todesjahr der 1801 von Dalton aufgestellten Theorie der Diffusion sein (S. 363). Aber nach Roscoes und Hardens Angabe hat sich Dalton schon im Herbst 1803 mit Atomgewichtsbestimmungen beschäftigt (*R.* 29). Die Daltonsche Atomtheorie ist also zwei Jahre älter, als wie sie sein sollte. Um diesen Widerspruch zu heben, nehmen Roscoe und Harden an, Dalton habe sich geirrt, er habe 1803 schreiben wollen, habe aber 1805 geschrieben.

Demgemäss wäre die letzte Theorie der Diffusion der Gase (S. 364) und die Atomtheorie im Jahre 1803 entstanden, und die Theorie der Diffusion von 1801 (S. 363) in demselben Jahre zu Grabe getragen. Eine solche Freiheit mit den Zahlenangaben eines andern darf man sich aber nur erlauben, wenn zwingende Beweise vorliegen. Solche Beweise sind aber im gegenwärtigen Falle nicht vorhanden.

Daltons Abhandlung „Experimentaluntersuchung über die quantitative Zusammensetzung der Atmosphäre“ ist im Jahre 1805 gedruckt[1]. In dieser Arbeit wird die Theorie der Diffusion von 1801, dass nur Gasmolekeln derselben Art sich abstossen, Gasmolekeln verschiedener Art keine gegenseitige Wirkung äussern, eine fundamentale Lehre genannt, die ohne Zweifel bald von allen Chemikern und Philosophen angenommen sein wird (*Al.* 5). Es ist also klar, dass Dalton im Jahre 1805, zur Zeit, als die Abhandlung unter seiner Aufsicht, als dem zeitigen Sekretär der Gesellschaft, gedruckt wurde, sich noch zur Theorie der Diffusion von 1801 bekannte, und die andere, welche die Diffusion auf die ungleiche Grösse der Gaspartikeln zurückführte, noch nicht gebildet hatte. Folglich muss diese später im Jahre entstanden sein und kann nicht die schon 1803 in Daltons Notizbüchern erwähnte Atomtheorie veranlasst haben. Das Resultat also ist: die Ansicht von Roscoe und Harden, die Gasdiffusion habe Dalton zur Entwicklung der Atomtheorie geleitet, ist nicht mit den Thatsachen im Einklang.

---

[1]) Memoirs of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester (2) Vol I (1805), S. 244.

II. Die Genesis der Daltonschen Atomtheorie.

Die von Roscoe und Harden veröffentlichten Notizen setzen mich in den Stand, meine früher ausgesprochene Ansicht über den Gegenstand dieses Abschnitts (S. 364, 365) (*D.* 58) präzisieren und ergänzen zu können.

Dalton hatte, wie S. 363 erwähnt, um den Gleichgewichtszustand gemischter Gase zu erklären, um 1801 die Hypothese $M/S = C$ angenommen. Mehrere Jahre vermochte er nicht diese Hypothese durch die Erfahrung zu prüfen, denn es gab kein Mittel, das Molekulargewicht eines Körpers zu bestimmen. Der Wunsch, eine Methode zur Bestimmung dieser Grösse zu entdecken, scheint ihn jedoch veranlasst zu haben, auf alle Umstände, die sich der Lösung dieser Aufgabe leihen konnten, aufmerksam zu sein (*NS.* 187—188).

Zwei Faktoren kommen bei jedem grossen Fortschritt der Wissenschaft in Betracht, eine Thatsache und ein für die volle Würdigung der Thatsache vorbereiteter Verstand. So war es mit Galilei und der schwingenden Lampe im Dome zu Pisa, mit Newton und dem Apfel, Malus und dem vom Fenster des Luxemburgs reflektierten Strahl, mit Lavoisier und dem Sauerstoff. Die Entdeckung des Sauerstoffs war die grosse Thatsache, mit der die Chemie als Wissenschaft anfängt, aber keiner seiner Entdecker, weder Priestley noch Scheele, wusste diesen Anfang zu finden. Lavoisiers Geist war hier das gute Land, auf dem der Same Frucht trug, weil er durch sorgfältige Wiederholung von Blacks und Meyers Versuchen vorbereitet war. In diesen Versuchen wird gezeigt, dass die kohlensauren Salze Verbindungen eines Gases sind, und dass dieses Gas von Basis zu Basis übertragen werden kann. Der gebrannte Kalk nimmt Kohlensäure aus der Luft auf und wird zu gewöhnlichem Kalk. So entstand bei Lavoisier die Frage: nehmen die Metalle bei ihrer Calcination ein Gas aus der Luft auf? Nach eigenen Versuchen konnte er diese Frage mit „Ja" beantworten, aber das so absorbierte Gas konnte er nicht abscheiden. Da, gerade im rechten Zeitpunkt, wurde ihm die Entdeckung des Sauerstoffs durch Scheele und Priestley bekannt, und die antiphlogistische Chemie war geboren (*D.* 19 ff.).

Der Meteorologe Dalton wollte die Zusammensetzung der Luft ermitteln. Zu diesem Zwecke wandte er verschiedene Absorptionsmittel des Sauerstoffs an, unter andern auch das Stickoxyd. Im August 1803 findet sich, nach Roscoe und Harden, in Daltons Notizbuch die Bemerkung: „Ein Vol Sauerstoff verbindet sich, je nach Umständen, mit 1·7 oder 3·4 Vol Stickoxyd" (*R.* 32—38) (*Al.* S. 8). Am Schluss der

Abhandlung über die Zusammensetzung der Luft heisst es: „Sauerstoff kann sich mit einer gewissen Quantität Stickoxyd, oder mit der doppelten Portion verbinden, aber mit keiner dazwischen liegenden“ (*R*. 32, 33) (*Al*. S. 9).

Einen Monat später, unter dem 6. September 1803, findet man im Notizbuch eine Liste von Atomgewichten (*R*. 29) und, datiert den 19. September, eine Liste, die schon die Durchmesser einer Reihe von Atomen und Molekeln enthält (*R*. 41)[1]. Ist es nun ein zu gewagter Schluss, dass das Multiplenverhältnis, nach welchem sich Sauerstoff und Stickoxyd, je nach den Versuchsbedingungen, über Wasser vereinigen, Dalton den Gedanken eingab, dass die Atome sich nach kleinen ganzen Zahlen verbinden? Ein Atom von *A* mit ein oder zwei Atomen von *B*! Ich glaube nicht, im Gegenteil, es scheint mir, Dalton konnte, nach seinen früheren Anschauungen, nicht anders urteilen. Er, der schon vor mehreren Jahren die Hypothese $M/S = C$ gebildet hatte (*NS*. 188), gewohnt war, alle Eigenschaften der Gase, wie Ausdehnung, Löslichkeit, Diffusion rein mechanisch durch die Beschaffenheit der Atome und Molekeln und ihre Zusammenlagerung zu erklären (S. 363) (*R*. 13), war gerade für die richtige Deutung des beobachteten Multiplenverhältnisses vorbereitet. Und einmal der Gedanke gefasst, war der Übergang zu den (S. 362) erwähnten Sätzen leicht. Andere (Proust) hatten ähnliche Beobachtungen gemacht, aber keinem war es eingefallen, Schlüsse wie Dalton zu ziehen. Meine jetzige Ansicht ist:

> „Dalton schwebte die Aufgabe vor, die Molekular-, resp. Atomgewichte zu bestimmen, um die Hypothese $M/S = C$ zu prüfen. Die Beobachtungen über die Verbindungsverhältnisse von Sauerstoff und Stickoxyd lieferten ihm den Schlüssel zur Lösung, indem sie den Weg zur Bestimmung der Atomgewichte an die Hand gaben.“

Wie man nun auch über diese meine Ansicht über die Entstehung der (S. 361, 362) angeführten Sätze urteilen mag, eins bleibt sehr bemerkenswert, dass die Beobachtungen über Stickoxyd und Sauerstoff, der Zeit nach, unmittelbar den Berechnungen von Atom- und Molekulargewichten vorhergehen.

Wie nun Dalton mittels seiner atomistischen Hypothesen die Atomgewichte berechnet, gehört nicht hierher, ich habe solche an einem andern Orte beschrieben (*D*. 49—50).

---

[1] Der Durchmesser einer Molekel ist nach Dalton proportional $\sqrt[3]{M/S}$.

III. Roscoes und Hardens Kritik.

Über den ersten Theil meiner im vorigen Abschnitt entwickelten Ansicht brechen die Herren Roscoe und Harden den Stab, indem sie schreiben: „In seinem Bericht über Daltons Atomtheorie sagt Thomson durchweg für „Gewicht der Atome" „Dichte der Atome". Hierauf gründet sich die Ansicht von Debus, dass Dalton zur Zeit, als er Thomson die Ergebnisse seiner Untersuchungen mitteilte, der Hypothese $M/S = C$ gehuldigt haben muss. Man bemerkt, dass diese Ansicht nicht richtig ist. Denn Dalton sagt ausdrücklich, dass die spezifischen Gewichte der Gase und die spezifischen Gewichte ihrer Molekeln nicht gleich sind (*R.* 27). Er scheint an die Hypothese $M/S = C$ nie geglaubt zu haben, sie erschien ihm als eine Alternative, die er sogleich, als der Erfahrung widersprechend, verwarf, um den als wahr erkannten Satz, dass keine zwei Gase mit gleichem Molekularvolum existieren, anzunehmen" (*R.* 47).

Um den Wert der in diesem Citat ausgesprochenen Behauptungen würdigen zu können, muss man auf die Quelle zurückgehen.

Dalton macht in seinem Notizbuch I 246 (*R.* 27) die Anmerkung:

„Obgleich es wahrscheinlich ist, dass eine Beziehung zwischen dem spezifischen Gewicht der Gase und dem ihrer Molekeln obwaltet, so ist doch sicher, dass beide nicht einerlei sind, denn die Molekeln von Wasserdampf haben gewiss ein grösseres spezifisches Gewicht, wie die von Sauerstoff, und doch ist Sauerstoffgas schwerer wie Wasserdampf."

Anstatt nun auf das in diesen Zeilen ausgesprochene Dictum weitreichende Schlüsse zu bauen, wie Roscoe und Harden sich erlauben, muss ich bekennen, dass ich dasselbe nicht verstehe.

Worin besteht denn der Unterschied zwischen dem spezifischen Gewicht eines Gases und dem spezifischen Gewicht einer seiner Molekeln?

Nach Dalton ist das Molekularvolum durch den Ausdruck M/S definiert (*NS.* 226 Anmerk.). Man erhält nun das spezifische Gewicht einer Molekel s, wenn man das Molekulargewicht durch das Molekularvolum dividiert:

$$\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Molekularvolum}} = \frac{M}{M/S} = S = s.$$

Also $s = S$, d. h. das spezifische Gewicht einer Molekel eines Gases ist gleich, oder wird durch dieselbe Zahl ausgedrückt, wie das spezifische Gewicht des Gases.

Dieses Resultat ist eine Folge von Daltons Definition des Molekularvolums und widerspricht seiner Behauptung, dass die spezifischen

Gewichte der Molekeln nicht gleich den spezifischen Gewichten ihrer Gase sind, und damit auch allen von Roscoe und Harden darauf gebauten Schlüssen. Es folgt also nicht, wie Roscoe und Harden behaupten, dass meine Ansicht, Dalton habe die Hypothese $M/S = C$ aufgestellt und in seinen Untersuchungen benutzt, falsch ist, es folgt nicht, dass Dalton an diese Hypothese nie geglaubt habe, und meine S. 368 erwähnte Ansicht ist in keiner Weise widerlegt.

Aber wie konnte sich Dalton in der angezeigten Weise widersprechen? Einige Seiten weiter im Notizbuch I, S. 260 (*R*. 42), findet man die Antwort auf diese Frage. Da heisst es:

„Die Molekeln der Gase nach ihrem spezifischen Gewicht geordnet" und nun folgen in aufsteigender arithmetischer Ordnung die Atom-, resp. Molekulargewichte von elf Gasen. Das spezifische Gewicht einer Molekel und ihr relatives Gewicht (Molekulargewicht) drückt also Dalton durch dieselbe Zahl aus. Sei M, wie früher, das Molekulargewicht, s das spezifische Gewicht einer Molekel, und V ihr Volumen, dann ist:

$$M/V = s.$$

Da $M = s$ sein soll, so wird $V = 1$, und da diese Beziehung für alle angeführten Gase gilt, so folgt, dass die Gase gleiches Molekularvolumen besitzen, oder $M/S =$ konst. Substituieren wir nun in die S. 369 erwähnte, soweit unverständliche Anmerkung (Notizbuch I, 246, *R*. 27) für „spezifisches Gewicht der Molekeln" „Molekulargewicht", dann erhalten wir:

> „Obgleich es wahrscheinlich ist, dass eine Beziehung zwischen dem spezifischen Gewicht der Gase und ihrem Molekulargewicht obwaltet, so ist doch sicher, dass beide nicht einerlei sind"

einen vollkommen verständlichen Satz.

Mithin wird auf S. 246 des Notizbuches der Satz $M/S = C$ verneint und auf S. 260 bejaht. Wie erklärt sich dieser Widerspruch?

Dalton sagt auf S. 187—188 seines berühmten Werkes „New System of Chemical Philosophy":

> „Zur Zeit, als ich meine Theorie der gemischten Gase entwickelte, hatte ich eine irrige[1]) Vorstellung, wie viele wohl noch haben, dass alle Gase gleiches Molekularvolum besitzen."

Es gab also eine Zeit, zu der Dalton an die Hypothese $M/S = C$ glaubte und sein Bestreben war, dieselbe durch die Erfahrung zu prüfen. Demgemäss berechnete er sofort, sobald er seine Atomtheorie gebildet hatte, M für Sauerstoff und Wasserdampf. War die Hypo-

---

[1]) Diese Worte sind mehrere Jahre später (1808) geschrieben. Siehe S. 373.

these $M/S = C$ korrekt, dann musste für beide M/S denselben Wert annehmen. Es ergaben sich verschiedene Werte, folglich war das Molekularvolum des Wasserdampfes nicht gleich dem des Sauerstoffs. Nach Daltons Atomtheorie sollte das Molekulargewicht des Wasserdampfs grösser wie das des Sauerstoffs sein, mithin, nach der Hypothese $M/S = C$, auch das spezifische Gewicht des Wasserdampfs grösser, als wie das des Sauerstoffs. Die Versuche ergaben das umgekehrte Verhältnis, folglich war nach der neuen Atomtheorie die Hypothese $M/S = C$ nicht der Erfahrung gemäss.

Als aber die Untersuchung weiter ausgedehnt und andere Gase in ihren Bereich gezogen wurden, fanden sich mehrere, für welche M/S nahe denselben Wert annahm. Notizbuch I, S. 258 (*R*. 41), findet man unter dem 19. September 1803 eine Tabelle von 12 Gasen, deren spezifisches Gewicht annähernd bekannt, und für die sich das Molekulargewicht nach Daltons Atomtheorie berechnen liess. Ich habe die spezifischen Gewichte wie die Atomgewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen und statt, wie Dalton, den Durchmesser der Molekeln zu berechnen, habe ich es für hinreichend gehalten, das Molekularvolumen M/S anzugeben.

Tabelle vom 19. September 1803. (*R* 41.)

Name des Gases	Molekulargewicht nach Dalton	Spez. Gewicht	M/S Molekularvolum
Wasserstoff	1·00	1	1·00
Sauerstoff	5·66	14·6	0·38
Stickstoff	4·00	12·5	0·32
Stickoxydul	13·66	20·9	0·65
Stickoxyd	9·66	14·3	0·67
Kohlenoxyd	10·10	13·0	0·77
Kohlensäure (CO_2)	15·70	19·5	0·80
Kohlenwasserstoff	5·40	8·6	0·63
Ammoniak	5·00	7·5	0·66
Schweflige Säure	20·00	29·0	0·69
Schwefelwasserstoff	15·40	14·0	1·1
Wasserdampf	6·66	9·0	0·74

Die Werte M/S sind für die verschiedenen Gase nicht gleich, sie lassen sich aber in drei Gruppen ordnen:

I.	M/S	II.	M/S	III.	M/S
Stickstoff	0·32	Kohlenwasserstoff	0·63	Wasserstoff	1
Sauerstoff	0·38	Stickoxydul	0·65	Schwefelwasserstoff	1·1
		Ammoniak	0·66		
		Stickoxyd	0·67		
		Schweflige Säure (SO_2)	0·69		
		Wasserdampf	0·74		
		Kohlenoxyd	0·77		
		Kohlensäure (CO_2)	0·80		

Die vorstehenden Zahlen sind abhängig von den spezifischen Gewichten, der chemischen Zusammensetzung und theoretischen Vorstellungen. So fand Lavoisier für die Zusammensetzung des Wassers 85 Teile Sauerstoff und 15 Teile Wasserstoff, Humboldt und Gay-Lussac 87·4 Teile des ersteren und 12.6 Teile des letzteren. Je nachdem man Lavoisiers oder Gay-Lussac und Humboldts Resultat adoptiert, wird das Atomgewicht des Sauerstoffs 5·66 oder 7. Man darf behaupten, dass wenigstens 50 %, wenn nicht 66·6 % der obigen Gase, für M/S, innerhalb der damaligen Beobachtungsfehler, gleiche Werte liefern.

Die Hypothese, dass die Molekeln verschiedener Gase gleichen Rauminhalt besitzen, war also durch die Thatsachen, in Verbindung mit der neuen Atomtheorie, weder bestätigt noch widerlegt worden. Die Wahrscheinlichkeit für und wider war ungefähr $^1/_2$.

Dieses Resultat verursachte während der nächsten Jahre in Daltons Ansichten eine gewisse Unsicherheit, ja Inkonsequenz.

Zunächst nahm er die Seite 246 seines Notizbuchs (S. 369) ausgesprochene Behauptung zurück, indem er Seite 260 desselben Buches die spezifischen Gewichte der Molekeln und die Molekulargewichte identifizierte.

Weiter waren die Näherungen der Werte von M/S gross genug, um zu neuen Arbeiten aufzufordern. Demgemäss begann Dalton, der sich bis dahin nur wenig mit chemischen Experimentaluntersuchungen beschäftigt, meistenteils die Resultate anderer benutzt hatte, mit grossem Eifer die Zusammensetzung wichtiger Substanzen, wie Ammoniak, Grubengas, zu erforschen. Die Resultate dieser Untersuchungen, insoweit sie die Gase betreffen, findet man in einer Tabelle am Ende seines im Jahre 1810 publizierten Buches zusammengestellt (*NS.* 560). Von 16 Gasen erhalten 5 oder 31 % genau, und wenn man Fehler von 2 % gestattet, noch 3, oder nahe 19 %, also zusammen rund 50 % denselben Wert für M/S.

Die chemischen Versuche Daltons haben also über die Bedingungen, unter welchen die Hypothese $M/S = C$ gültig oder ungültig ist, keine nähere Belehrung gebracht, und konnten solches auch nicht bei dem damaligen Zustand des chemischen Wissens. Ungefähr ein Jahr später, nach Roscoe und Harden im August 1804, teilte Dalton seinem Freund Thomson die bis dahin erhaltenen Ergebnisse seiner Arbeiten mit (*D.* 48).

Diese Mitteilungen hat Thomson in seinem bekannten Werke „System of Chemistry“ Bd. III, S. 424—429 mit Daltons Einwilligung

veröffentlicht. Die Beschreibung ist sehr klar und, soweit mir bekannt, von Dalton nie beanstandet worden. Thomson lässt nun durchweg Dalton für „Gewicht der Atome" „Dichte der Atome", für „Gewicht der Molekeln" „Dichte der Molekeln" sagen. Wie die elementare Physik lehrt, ist nur, wenn die Atome und Molekeln verschiedener Art einen gleichen Rauminhalt haben, eine solche Bezeichnung gestattet. Erlauben wir uns, wie oft geschieht, für Dichte spezifisches Gewicht zu substituieren, dann hat sich Dalton im August 1804, Thomson gegenüber, gerade so ausgedrückt wie in seinem Notizbuch im Herbst 1803 (*R.* 42) (S. 370), d. h. er setzt das Molekulargewicht der Gase gleich oder proportional ihrem spezifischen Gewicht.

Also hatte Dalton, im August 1804, die Hypothese $M/S = C$ noch nicht über Bord geworfen! Dieses geschah erst im folgenden Jahre, 1805, gelegentlich der Entwickelung seiner Theorie über Gasdiffusion, und zwar aus teilweise theoretischen Gründen, wie (S. 364) erklärt ist. Und, nachdem er glaubte erkannt zu haben, dass die Partikeln verschiedener Gase einen verschiedenen Rauminhalt haben müssen, nannte er die Hypothese $M/S = C$ „a confused idea". Die Worte „irrige Vorstellung" sind wohl die beste Übersetzung[1]).

Auf S. 10—11 ihres Buches legen mir die Herren Roscoe und Harden noch einen Irrtum zur Last, den ich entschieden zurückweisen muss.

> „Debus behauptet, weil Thomson in seinem Bericht über Daltons Theorie statt Molekulargewicht den Ausdruck „Dichte der Molekeln" gebraucht, dass Dalton zur Zeit, als er Thomson seine Theorie mitteilte, der Meinung gewesen sein muss, die zwei Beziehungen relatives Gewicht und relative Dichte der Atome (Molekeln) wären identisch . . . Gestützt auf dieses Argument, welches auf einer Verwechselung der relativen Dichtigkeit der Gase und der relativen Dichtigkeit ihrer Molekeln zu beruhen scheint . . ." (*R.* 10—11).

Ich habe nicht behauptet, dass die relative Dichte und die relativen Gewichte der Atome identisch wären, sondern gesagt: „Man muss annehmen, dass Dalton zur Zeit, als er Thomson seine Ideen mitteilte, die relative Dichte und die relativen Gewichte der Atome als im gleichen Verhältnis stehende Grössen betrachtete" (*D.* 51).

Und was die Verwechselung der relativen Dichte der Molekeln mit der relativen Dichte der Gase, welche von den Molekeln gebildet sind, anbetrifft, so verweise ich auf das S. 369 angeführte. Erlauben wir uns

[1]) Die Vorstellung an sich, $M/S = C$, ist nicht konfus oder verworren, im Gegenteil sehr klar und bestimmt.

für Dichte spezifisches Gewicht zu setzen, so ist dort nachgewiesen, dass nach Daltons eigener Definition das spezifische Gewicht der Gase gleich dem spezifischen Gewicht ihrer Molekeln ist, die „Konfusion" ist also nicht auf meiner Seite!

Der italienische Physiker Amadeo Avogadro wurde mit Daltons Arbeiten durch Thomsons Bericht (S. 372) bekannt (*O.* Nr. 8, S. 7 Anmerk.). Er hat den letzteren wie ich verstanden!

Dalton will in erster Linie die Atomgewichte der Elemente bestimmen, mit den Atomen die Molekeln bauen, die Summe der Atomgewichte ist sein Molekulargewicht.

Avogadro bestimmt die Molekulargewichte direkt mittels des spezifischen Gewichts der Gase. Er fängt an, wo Dalton aufhört. Von den Bestandteilen der Molekeln, den Atomen, weiss Avogadro nichts zu sagen, sie scheinen ihm gleichgültig. Er kennt nur Molekeln und ihre Teilstücke. Über eine Grenze der Teilung, ob es überhaupt eine giebt, macht er keine Angaben.

Dalton und Avogadro stehen im vollständigen Gegensatz, die Einheit des einen ist das Atom, die des andern die Molekel (*D.* 70ff.). Nun ist auffallend, dass Avogadro diesen Gegensatz selbst nicht kennt, er kritisiert Dalton, als wenn er und Dalton mit Lösung derselben Aufgabe beschäftigt wären. Und indem er auf die Übereinstimmung einzelner seiner Ergebnisse mit solchen von Dalton hinweist, schreibt er:

> „Diese Übereinstimmung spricht zu gunsten unserer Hypothese, welche im Grunde nichts anderes ist, als das System Daltons, ergänzt durch ein sicheres Hilfsmittel[1]) vermöge des Zusammenhangs, den wir mit der allgemeinen von Herrn Gay-Lussac dargelegten Thatsache gefunden haben" (*O.* Nr. 8, S. 22).

Avogadro konnte sein System mit dem von Dalton nur identifizieren, wenn beide auf gleicher Grundlage ruhten. Die Grundlage von seinem System ist die Hypothese $M/S = C$, diese muss er also auch bei Dalton, nach Thomsons Beschreibung, vorausgesetzt haben. So habe ich Thomson verstanden, ehe ich ein Wort von Dalton gelesen hatte, und ich wüsste nicht, wie man Thomson anders verstehen könnte.

Es folgt nach dem Vorhergehenden mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass Avogadro die Hypothese $M/S = C$ von Dalton entlehnte. Avogadros Verdienst aber ist die Teilbarkeit der Molekeln der elemen-

---

[1]) Die Teilung der Molekeln.

taren Gase vorgeschlagen, und damit die Hypothese praktisch verwendbar gemacht zu haben.

Aber wie konnte man wissen, dass die hypothetischen Molekulargewichte Avogadros die wahren Molekulargewichte waren? Die Frage konnte nur durch die Synthese der Molekeln mittels der Atome beantwortet werden. Die Bestimmung der Atomgewichte war demgemäss die Aufgabe, welche die Zeitgenossen Daltons und die ihnen folgende Generation zu lösen hatten. Die Molekulargewichte mussten, logisch genommen, später folgen. So kam es, dass die 1811 von Avogadro empfohlene Hypothese $M/S = C$ keine Beachtung fand und bald vollständig vergessen wurde, um 50 Jahre später, als empirisches Gesetz, wieder aufzutauchen.

Man hat sich oft gewundert, dass Dalton die wichtigen Beobachtungen von Gay-Lussac, über die Verbindungen der Gase nach einfachen Raumverhältnissen, nicht als richtig anerkennen wollte und die zu ziehenden Folgerungen zurückwies. Das Verhalten Daltons hat man durch verschiedene unwahrscheinliche Gründe zu erklären versucht.

Der wahre Grund liegt nahe. Dalton konnte Gay-Lussacs Volumengesetz nicht annehmen, weil er damit die Grundlagen seiner Atomtheorie zerstört haben würde. Ein Beispiel mag solches erläutern.

Ein Hauptgrundsatz von Dalton ist, dass, wenn zwei Elemente nur eine Verbindung bilden, die Verbindung eine binäre ist, d. h. nur ein Atom von jedem Element enthält.

Nur eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, Wasser, und nur eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, Ammoniak, waren bekannt, mithin erhielt das erstere die Formel HO, und letzteres das Symbol NH.

Das Stickoxyd war nach seinem spezifischen Gewicht gleichfalls binär zusammengesetzt, mit der Formel NO (*NS.* 317).

Nun besteht nach Gay-Lussac das Wasser aus zwei Vol Wasserstoff und einem Vol Sauerstoff. Enthält ein Vol Wasserstoff 1000 Atome, dann muss nach Daltons Theorie 1 Vol Sauerstoff 2000 Atome enthalten.

Besteht nun das Stickoxyd aus einem Vol Sauerstoff und einem Vol Stickstoff, wie Gay-Lussac behauptet, und aus einem Atom von jedem Element, wie Dalton annimmt, dann muss auch ein Vol Stickstoff 2000 Atome enthalten.

Nach Gay-Lussac besteht das Ammoniak aus einem Vol Stickstoff und drei Vol Wasserstoff. Da wir in einem Vol Wasserstoff

1000 Atome angenommen haben, so folgt, dass 2000 Atome Stickstoff mit 3000 Atomen Wasserstoff im Ammoniak verbunden sind, oder 2 Atome Stickstoff bilden mit 3 Atomen Wasserstoff Ammoniak.

Daltons Grundsätze verlangen für Ammoniak ein Atom von jedem Element. Hier ist ein Widerspruch. Dalton hatte also die Wahl zwischen Gay-Lussacs Volumengesetz und seiner Atomtheorie. Da nun die Erfahrung von Tag zu Tag mehr und mehr die Grundsätze der Atomtheorie zu bestätigen schien, so verwarf er Gay-Lussacs Volumengesetz und betrachtete die genaueren Beobachtungen des französischen Gelehrten als fehlerhaft und seine eigenen mangelhaften als korrekt.

Die Hauptresultate vorstehender Untersuchungen sind:

1. Dalton wurde um das Jahr 1801, durch mechanische Betrachtungen über den Gleichgewichtszustand gemischter Gase geleitet, zur Hypothese $M/S = C$ geführt, d. h. die Molekeln aller Gase besitzen unter normalem Druck und bei normaler Temperatur gleichen Rauminhalt, oder gleiche Volumina verschiedener Gase enthalten, unter normalen Bedingungen, eine gleiche Anzahl Molekeln (S. 363).

2. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Hypothese $M/S = C$, zusammen mit Beobachtungen über die Verbindungen des Stickoxyds und Sauerstoffs, Dalton zur Erfindung seiner Atomtheorie veranlasste (S. 368).

3. Atomistische Ansichten bewogen Dalton, im Jahr 1805, die Hypothese $M/S = C$ über Bord zu werfen (S. 364).

4. Wahrscheinlich entlehnte Avogadro die jetzt seinen Namen tragende Hypothese von Dalton (S. 374).

Erinnern wir uns, dass alle Theorien in der Chemie eine Art von Provisorium bilden, das mit der Zeit dem Wandel unterworfen ist, dann können wir den grossen Leistungen Daltons unsere Bewunderung nicht versagen. Er hat zuerst Atome und Molekeln zu wiegen und ihren Rauminhalt zu messen versucht.

Cassel, im Mai 1896.

Ueber die optische Drehung stereoisomerer Verbindungen.

Von

Paul Walden.

In mehreren Abhandlungen[1]) habe ich an der Hand eines zahlreichen und mannigfach variierten Beobachtungsmaterials den Nachweis zu führen versucht, dass die bekannten Guyeschen Thesen vom Asymmetrieprodukt nahezu in allen Kardinalpunkten nicht zutreffen, d. h. dass die von Guye bei der Ableitung seiner Gleichung gemachte Fundamentalannahme von den für die Richtung und Grösse der optischen Drehung ausschliesslich in Betracht kommenden 4 Massen, welche mit dem optisch aktiven asymmetrischen Kohlenstoffatom verbunden sind, durchaus unstatthaft ist. Schon in meiner ersten[2]) Mitteilung hatte ich auf Grund des von mir neu dargestellten Materials den Nachweis erbracht, dass neben den Massen auch die Natur der vier Gruppen von enormer Bedeutung ist, und dass weiterhin bei — der Zahl und Art der Atome nach — genau gleichen Gruppen auch die Art der Gruppierung dieser Atome in der aktiven Molekel einen weitgehenden Einfluss auf die Drehungsgrösse äussert. Dass selbst die feinen Konstitutionsunterschiede, wie sie in geometrischen Isomeren vorkommen, in den Werten für die spezifische Drehung sich vergrössert wiederspiegeln, hatte ich ebenfalls an zwei Säurepaaren gezeigt. Die Frage, ob stereoisomeren Verbindungen die gleiche Grösse der spezifischen Drehung zukommt, ist für die Zwecke der Spekulation über die Konstitution noch nicht genau erforschter chemischer Gebilde von erheblicher Bedeutung, und zwar nehmen selbst berufene Forscher jene Gleichheit der absoluten Werte für die optische Drehung a priori an, — ich berufe mich nur auf eine Autorität, van't Hoff, — welcher u. a. bei der Besprechung der Isomerie der α-Kampfer- und β-Isokampfersäuren folgendes äussert[3]): „Die nicht sicher festgestellte Kon-

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 638; **17**, 245; **17**, 705.

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 654f.

[3]) Lagerung der Atome im Raume (1894), S. 41; vergl. auch S. 51; siehe auch Marsh, Chem. News **60**, 308.

stitution lässt hier jedoch die Möglichkeit einer Isomerie wie bei Fumar- und Maleïnsäure zu, was die auffällig entsprechende Grösse der Drehung in der α- und β-Modifikation erklären würde."

Im Hinblick auf diese Umstände, sowie unter Berücksichtigung der Thatsache, dass die Fumar- und Maleïnsäure als Grundtypus für die Deutung der verschiedenartigsten Isomerieverhältnisse herangezogen werden, habe ich eine eingehendere Untersuchung dieser Probleme für dringend und dankenswert erachtet und mein auf die optische Drehung einfach konstituierter, genau studierter, stereoisomerer Verbindungen bezügliches Material sorgfältigst gereinigt und erweitert. Um den unbequemen Einfluss des Lösungsmittels bei meinen Beobachtungen von vornherein zu eliminieren, habe ich — wie bei meinen früheren Versuchen — nur flüssige Untersuchungsobjekte in den Kreis meiner Messungen gezogen. Als Ausgangsmaterial wählte ich, wegen der oben betonten theoretischen Bedeutung, die korrespondierenden Säuren der Fumar- und Maleïnsäurereihe, dann das historische Säurepaar Trauben- und Mesoweinsäure, sowie die diesen Säuren entsprechenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren: mit Hilfe des aktiven l-Amylalkohols ($[\alpha]_D$ wie früher $= -4{\cdot}8^0$) wurden nun die neutralen und flüssigen, optisch rechtsdrehenden Ester aus den Säuren dargestellt und diese auf ihre Drehung, ihre Refraktion und ihr spezifisches Gewicht untersucht. Es sei bemerkt, dass seit 1894, wo jene Verbindungen zuerst isoliert und gemessen wurden, bis heute, wo eine Neubestimmung der physikalischen Eigenschaften vorgenommen wurde, die Substanzen keinerlei Umwandlung, Umlagerung oder Polymerisation erlitten hatten, indem die ursprünglichen Daten auch nach 2jährigem Stehen wiederum konstatiert werden konnten. Die Bedeutung der Zeichen ist die gewohnte und in meinen früheren Mitteilungen näher ausgeführte, so dass auf diese verwiesen werden kann.

Tab. 1. Maleïnsäurediamylester, $\begin{matrix} CH.COOC_5H_{11} \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11} \end{matrix}$, $M = 256$.

Der Ester wurde gewonnen durch Behandeln sowohl der Maleïnsäure als auch des Maleïnsäureanhydrids mit dem oben erwähnten l-Amylalkohol in Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure; nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung und Trocknen des Produkts mit kalciniertem Natriumsulfat wurde im luftverdünnten Raum fraktioniert, — es erwies sich analysenrein.

Sdp. 170° i. D. bei 29 mm Druck.

$t = 20{\cdot}0^\circ$. $d_{20/4\,\mathrm{vac}} = 0{\cdot}9747$.

$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +4{\cdot}50^\circ$; $[\alpha]_D = +\frac{4{\cdot}50^\circ}{0{\cdot}9747} = +4{\cdot}62^\circ$.

$[M]_D = +11{\cdot}82^\circ$.

$n_D = 1{\cdot}4472$, daraus $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\cdot\frac{256}{0{\cdot}9747} = 70{\cdot}29$, während berechnet

$R_1 = 69{\cdot}89$.

Um dem Einwand zu begegnen, dass gemäss der landläufigen Annahme die Maleïnsäure beim Digerieren mit Schwefelsäure in Fumarsäure sich umlagern könnte, dass daher dieser Ester reiner oder nur geringe Mengen Maleïnsäureester enthaltender Fumarsäurediamylester sei, habe ich nach dieser Methode auch den Maleïnsäuredimethylester und Maleïnsäurediäthylester dargestellt; beide erwiesen sich als identisch mit den von Knops[1]) untersuchten und nach Anschütz' Methode aus den Silbersalzen und Alkyljodiden gewonnenen Estern. Ein anderer Beweis liegt in den Eigenschaften des gleich zu besprechenden Esters vor.

Tab. 2. Fumarsäurediamylester, $\begin{matrix} C_5H_{11}OOC.CH \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11} \end{matrix}$. $M = 256$.

Behufs seiner Gewinnung habe ich pulverisierte Fumarsäure mit l-Amylalkohol erhitzt, zu der nicht ganz gelösten Masse wenig konzentrierte Schwefelsäure gegeben und bis zur klaren Lösung auf dem Wasserbad digeriert; das Reaktionsprodukt wurde alsdann, wie oben, gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Zur nachstehenden Untersuchung diente ein analysenreines Präparat.

Sdp. 165 i. D. bei 10 mm Druck.

$t = 20^\circ$. $d_{20/4\,\mathrm{vac}} = 0{\cdot}9696$.

$n = 1{\cdot}4495$. $R = 70{\cdot}89$, berechnet $R_1 = 69{\cdot}89$.

$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +5{\cdot}75^\circ$, $[\alpha]_D = +5{\cdot}93^\circ$,

$[M]_D = +15{\cdot}17^\circ$.

Die von mir schon früher an weniger reinen Objekten konstatierte Thatsache findet sich auch bei den reinen Verbindungen wieder, nämlich dass beide stereoisomere Ester sowohl eine verschiedene Drehung als auch eine verschiedene Refraktion besitzen; in beiden Fällen sind die Daten für den Fumarsäureester erheblich grösser, als die des Maleïnsäureesters; andererseits zeigen die Werte für die Molekularrefraktion bei beiden Estern eine starke Differenz gegenüber dem für beide Ester

[1]) Molekularrefraktion der Isomerien Maleïn- und Fumarsäure etc. Dissertation Bonn 1887.

rechnerisch vorausbestimmten Wert; ein gleiches Verhalten fanden schon Knops (l. c.), sowie Gladstone[1]) bei ihren Untersuchungen der Molekularrefraktion für die Äthyl- und Propylester der Fumar- und Maleïnsäure, auch dort wurde konstatiert, dass die berechneten Werte kleiner sind als die durch den Versuch ermittelten.

Tab. 3. Chlormaleïnsäurediamylester, $\begin{array}{l} CCl.COOC_5H_{11} \\ \parallel \\ CH.COOC_5H_{11} \end{array}$. $M = 290{\cdot}5$.

Chlormaleïnsäureanhydrid, welches nach dem von mir beschriebenen Verfahren[2]) aus Chlorfumarsäure gewonnen war, wurde mit l-Amylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure digeriert und, wie in Tab. 1 angegeben, weiter bearbeitet. Der Ester war analysenrein.

Sdp. 185° i. D. bei 25 mm Druck.
$t = 20°$. $d_{20/4vac} = 1{\cdot}0555$.
$n = 1{\cdot}4592$, daraus $R = 75{\cdot}26$, während berechnet $R_1 = 74{\cdot}83$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +4{\cdot}25°$, daraus $[\alpha]_D = +\ 4{\cdot}03°$,
$[M]_D = +11{\cdot}70°$.

Tab. 4. Chlorfumarsäurediamylester, $\begin{array}{l} C_5H_{11}OOC.CCl \\ \parallel \\ CH.COOC_5H_{11} \end{array}$. $M = 290{\cdot}5$.

Die Darstellung dieses Esters geschah nach 2 Methoden, sowohl durch Wechselwirkung des Chlorfumarylchlorids und l-Amylalkohols, als auch unter Zuhilfenahme von konzentrierter Schwefelsäure aus Chlorfumarsäure und l-Amylalkohol; er wurde solange fraktioniert, bis die Elementaranalyse seine Reinheit bewies.

Sdp. 187° i. D. bei 14 mm Druck.
$t = 20°$. $d_{20/4vac} = 1{\cdot}0560$.
$n = 1{\cdot}4613$, daraus $R = 75{\cdot}53$, während $R_1 = 74{\cdot}83$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +6{\cdot}10°$, $[\alpha]_D = +\ 5{\cdot}78°$,
$[M]_D = +16{\cdot}78°$.

Dass trotz der Anwendung der Schwefelsäure die Chlormaleïnsäure thatsächlich den Chlormaleïnsäurediamylester geliefert hat, erhellt am unzweideutigsten aus den Werten für die spezifische Drehung sowohl dieses Esters als auch des Chlorfumarsäureesters. Auch bei diesem Säurepaar finden wir dieselbe Eigenheit wieder, wie bei den Estern in Tab. 1 und 2: die Drehungsgrösse der fumaroïden Modifikation ist erheblich grösser, desgleichen die Molekularrefraktion, andererseits sind gerade die Zahlen für die Molekularrefraktion wiederum bei beiden

[1]) Journ. of Chem. Soc. 59, 295. [2]) Berl. Ber. 28, 1289.

Estern grösser, als nach der n^2-Formel berechnet wurde. Demnach hat die Einführung eines Chloratoms anstatt des Wasserstoffs an der ursprünglichen inneren Gruppierung der Fumar- und Maleïnsäure nichts wesentliches geändert, die optischen Gegensätze finden sich unverändert auch in ihren Chlorsubstituten wieder.

Um zu prüfen, wie die optischen Eigenschaften der bromsubstituierten Fumar- und Maleïnsäure sich darstellen, d. h. ob vielleicht der Ersatz des leichten Wasserstoffs durch das schwere Bromatom eine innere Umgestaltung und mit ihr ein abweichendes optisches Verhalten bewirken wird, habe ich die nachstehenden Ester isoliert und untersucht.

Tab. 5. Brommaleïnsäurediamylester, $\begin{matrix} CBr.COOC_5H_{11} \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11} \end{matrix}$. $M = 335$.

Der Ester wurde aus Brommaleïnsäureanhydrid, l-Amylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Sdp. 175—177° i. D. bei 13 mm.
$t = 20°$. $d_{20|4vac} = 1{\cdot}1561$.
$n = 1{\cdot}4712$. $R = 81{\cdot}02$, berechnet $R_1 = 77{\cdot}76$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +5{\cdot}30°$, $[\alpha]_D = +4{\cdot}58°$,
$[M]_D = +15{\cdot}36°$.

Tab. 6. Bromfumarsäurediamylester, $\begin{matrix} C_5H_{11}OOC.CBr \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11}. \end{matrix}$

Aus Bromfumarsäure und l-Amylalkohol durch Einleiten von Salzsäuregas gewonnen.

Sdp. 185—187° i. D. bei 15 mm.
$t = 20°$. $d_{20|4vac} = 1{\cdot}1683$.
$n = 1{\cdot}4700$, $R = 80{\cdot}00$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +7{\cdot}00°$, $[\alpha]_D = +5{\cdot}99°$,
$[M]_D = +20{\cdot}07°$.

Für die Ester der Bromfumarsäure gilt die Meinung[1]), dass dieselben nicht flüchtig sind; obige Resultate zeigen, dass dieses nicht ganz zutreffend sein dürfte, indem sowohl der Brommaleïn- als auch der Bromfumarsäurediamylester im luftverdünnten Raum sich destillieren lassen; dabei scheint indessen eine, wenn auch geringe, Zersetzung nicht ausgeschlossen zu sein, so dass die gegebenen physikalischen Konstanten nicht ganz genau sind. Indessen zeigen die Werte für die spezifische Drehung zur Evidenz, dass beiden Estern eine verschiedene optische Aktivität zukommt, und zwar besitzt wiederum die fumaroïde Form die

[1]) Vergl. Hill und Palmer, Amer. Chem. Journ. 9, 152ff.

grössere Drehung. — Den Einfluss der Methylgruppe soll das nachstehende Säurepaar illustrieren.

Tab. 7. Citrakonsäurediamylester, $\begin{matrix} C(CH_3)COOC_5H_{11} \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11}. \end{matrix}$ $M = 270$.

Derselbe wurde in analoger Weise, wie der Maleïnsäureester, aus Citrakonsäureanhydrid und l-Amylalkohol unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erhalten und gereinigt. Die Messungen wurden an einem analysenreinen Präparat angestellt.

Sdp. 179° i. D. bei 25 mm.
$t = 20°$. $d_{20/4vac} = 0.9661$.
$n = 1.4500$, $R = 75.11$, während berechnet $R_1 = 74.49$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +4.00°$, $[\alpha]_D = +4.14°$,
$[M]_D = +11.17°$.

Tab. 8. Mesakonsäurediamylester, $\begin{matrix} C_5H_{11}OOC.C(CH_3) \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11}. \end{matrix}$ $M = 270$.

Der Mesakonsäurediamylester wurde aus feinpulverisierter Mesakonsäure, die in l-Amylalkohol gelöst wurde, durch Einleiten von Salzsäuregas gewonnen. Das untersuchte Präparat war chlorfrei und analysenrein.

Sdp. 183—184° i. D. bei 20 mm Druck.
$d_{20/4vac} = 0.9698$.
$n = 1.4548$, $R = 75.52$; berechnet $R_1 = 74.49$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +5.75$, $[\alpha]_D = +5.93°$,
$[M]_D = +16.01°$.

Die Substitution eines H-Atoms durch die Methylgruppe hat in dem charakteristischen optischen Verhalten der Maleïn- und Fumarsäure keine nennenswerte Änderung hervorgebracht; abermals begegnen wir genau denselben Wechselbeziehungen, die wir schon von den vorangegangenen Tabellen her kennen; die optische Drehung des fumaroïden Isomeren ist weit grösser, ebenso seine Molekularrefraktion, und abermals weisen sowohl die fumaroïde, als auch die maleïnoïde Modifikation eine stärkere Refraktion auf, als sie auf Grund der gewöhnlichen Refraktionsäquivalente errechnet wird. Isomer mit der Citrakon- und Mesakonsäure ist die Itakonsäure, deren Ester daher ebenfalls angeschlossen werden soll.

Tab. 9. Itakonsäurediamylester, $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C—COOC_5H_{11} \\ | \\ CH_2COOC_5H_{11}. \end{matrix}$ $M = 270$.

Da die Anwendung von Salzsäuregas einen halogenhaltigen Ester lieferte, so habe ich wiederum zur Schwefelsäure gegriffen und dieserart

aus in l-Amylalkohol gelöster Itakonsäure unter Zusatz von konzentrierter H_2SO_4 den gewünschten Ester leicht und rein isolieren können.

Sdp. 170—172° bei 10 mm.
$t = 20.0°$. $d_{20/4vac} = 0.9657$.
$n = 1.4485$, $R = 74.92$, berechnet $R_1 = 74.49$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +4.80°$, $[\alpha]_D = +4.97°$,
$[M]_D = +13.42°$.

In Bezug auf die optische Drehung fällt der Itakonsäureester zwischen den Citrakonsäure- und Mesakonsäureester hinein, dagegen besitzt er unter allen dreien die geringste Molekularrefraktion; die ähnliche Reihenfolge in den Refraktionswerten hat seinerzeit Knops (l. c.) auch an den Methylestern dieser drei Säuren nachweisen können.

Der Itakonsäurediamylester bot noch in anderer Hinsicht ein Interesse dar. Bekanntlich polymerisieren sich die Methyl- und Äthylester der Itakonsäure zu einer glasharten durchsichtigen Masse; andererseits ist von Guye für flüssige, optisch aktive Körper, behufs Erklärung der Abweichungen von seinem Asymmetrieprodukt, die Möglichkeit oft betont worden, dass diese abnorm sich verhaltenden Flüssigkeiten eventuell polymerisiert sein könnten und dass die Polymerisation als Ursache für das Nichteintreffen der Prognosen herangezogen werden könnte. In unserem Itakonsäurediamylester bot sich nun, im Falle er sich ebenfalls polymerisierte, ein Fall dar, die Wirkung der Polymerisation stufenweise zu verfolgen und dadurch die Berechtigung der Guyeschen Argumente zu kontrollieren. Der anfangs dünnflüssige Itakonsäurediamylester wandelte sich nun thatsächlich mit der Zeit in eine immer weniger bewegliche Masse um, die schliesslich ganz erstarrt, glashart und spröde wird und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich nicht mehr löst. Parallel mit dem Phänomen der Polymerisation wurde die Drehung verfolgt:

$l = 1$ dcm Frisch bereitet, leicht beweglich:	Nach zweimonatlichem Stehen, ganz dickflüssig, fadenziehend	Ganz erhärtet, farbloses Glas
$\alpha_D = +4.80°$.	$\alpha_D = +4.75°$.	$\alpha_D = +4.75$.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Werte für α_D nur ganz unbedeutend sich ändern, trotzdem der Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand sich vollzieht und eine weitgehende Polymerisation Platz greift; berücksichtigt man, dass dabei das spezifische Gewicht um mehrere Prozente wächst, so wird die Grösse der spezifischen Drehung allerdings um einiges vermindert, keinesfalls aber so modifiziert, wie es nach Guye der Fall sein müsste; bedenkt man ferner, dass in dem

Fall des Itakonsäureesters die Polymerisation eine vollständige und mit der Umwandlung des Aggregatzustandes verknüpft ist, dass andererseits bei Estern, wo gleiche Gruppen vorkommen oder ein Umtausch der Gruppengewichte vollführt worden ist, die etwaige Polymerisation kaum so weitgehend sein dürfte, so wird man schwer geneigt sein, um bei den eben genannten zwei Fällen zu bleiben, das Ausbleiben der Inaktivität oder des Zeichenwechsels auf Polymerisationserscheinungen zurückzuführen.

Hiermit verlassen wir die Reihe der ungesättigten stereoisomeren Körper und wenden uns 2 Säurepaaren zu, die wegen ihrer chemischen Eigenschaften dem Typus der Maleïn- und Fumarsäure angepasst werden. Als ersten Fall wählen wir die symmetrischen stereoisomeren Dimethylbernsteinsäuren.

Tab. 10. Anti- oder maleïnoïder Dimethylbernsteinsäurediamylester.

$$\begin{array}{c} H \\ CH_3-C-COOC_5H_{11} \\ | \\ CH_3-C-COOC_5H_{11} \\ H \end{array} \cdot \quad M = 286.$$

Die Darstellung dieses Esters wurde durch Wechselwirkung von Amyljodid und dem Silbersalz der bei 118—119° schmelzenden Dimethylbernsteinsäure versucht, ergab jedoch nur wenig und schlechte Produkte; alsdann wurde das Silbersalz mit l-Amylalkohol übergossen und der Brei mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltriert und mit Äther ausgewaschen; sämtliche Filtrate wurden im Vakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Sdp. 168—169° i. D. bei 15 mm.
$t = 20°$. $d_{20|4vac} = 0{\cdot}9469$.
$n = 1{\cdot}4368$, $R = 79{\cdot}08$; berechnet $R_1 = 79{\cdot}48$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +3{\cdot}24°$, $[\alpha]_D = +3{\cdot}42°$,
$[M]_D = +9{\cdot}79°$.

Tab. 11. Fumaroïder oder Para-Dimethylbernsteinsäurediamylester.

Da das bei Tab. 10 geschilderte Verfahren bei der Para-Dimethylbernsteinsäure keine analysenreinen Produkte lieferte, so wurde die Estergewinnung in diesem Falle aus reiner bei 195—198° schmelzender Säure, l-Amylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure bewerkstelligt.

Sdp. 185° i. D. bei 30 mm Druck.
$t = 20°$. $d_{20|4vac} = 0{\cdot}9452$.
$n = 1{\cdot}4378$, $R = 79{\cdot}40$, berechnet $R_1 = 79{\cdot}48$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +3{\cdot}46°$, $[\alpha]_D = +3{\cdot}66°$,
$[M]_D = +10{\cdot}47°$.

Da die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren bei Gegenwart von Mineralsäuren sich teilweise ineinander umwandeln, so dürfte im vorliegenden Fall den beiden Estern eine geringe Menge des isomeren Esters beigemengt sein, was für die uns interessierende Frage jedoch von untergeordneter Bedeutung ist, denn es ergiebt sich aus den Messungen zur Evidenz, dass auch bei diesen gesättigten, räumlich isomeren Körpern den beiden Isomeren eine verschiedene Drehung zukommt. Die Unterschiede sind hier jedoch viel geringer im Vergleich mit den ungesättigten Säuren vom Typus der Fumar- und Maleïnsäure.

Die eben besprochenen Säuren und ihre Homologen werden einerseits mit der Fumar-Maleïnsäure in Parallele gestellt, andererseits jedoch dem Typus der Trauben-Mesoweinsäure untergeordnet, trotzdem der Spaltungsbeweis bisher nicht erbracht werden konnte. Wegen der durchgreifenden Rolle, welche das Säurepaar Traubensäure-Mesoweinsäure in der Geschichte der Stereochemie, sowie in den Konstitutionsfragen der Kohlehydrate u. a. spielt, erschien es geboten, auch diese Säuren auf die von mir gestellte Frage hin zu prüfen.

Tab. 12. Mesoweinsäurediamylester, $\begin{array}{l} CHOH.COOC_5H_{11} \\ | \\ CHOH.COOC_5H_{11}. \end{array}$ $M = 290$.

Derselbe wurde aus Mesoweinsäure, l-Amylalkohol und Salzsäuregas gewonnen.

Sdp. 203—204° i. D. bei 17 mm Druck.
$t = 20°$. $d_{20|4\,vac} = 1{\cdot}0658$.
$n = 1{\cdot}4530$, $R = 73{\cdot}54$, berechnet $R_1 = 73{\cdot}32$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +5{\cdot}08°$, $[\alpha]_D = +\ 4{\cdot}77°$,
$[M]_D = +13{\cdot}83°$.

Anfangs stellte dieser Ester eine bewegliche geruchlose Flüssigkeit dar; nach 10monatlichem Stehen trat jedoch Krystallisation ein und der Fläschcheninhalt erstarrte zu einer strahligen Masse, die bei Handwärme schmolz; der Äthylester der Mesoweinsäure, den ich vor 9 Jahren dargestellt habe, ist ebenfalls fest und schmilzt bei 55°. Im Gegensatz hierzu sind nun die entsprechenden Ester sowohl der Weinsäure, als auch der Traubensäure Flüssigkeiten.

Tab. 13. Traubensäurediamylester.

Die Veresterung der Traubensäure geschah mit Hilfe von gasförmigem Chlorwasserstoff. Der Amylester stellt eine dickliche, auch in Winterkälte nicht erstarrende Flüssigkeit dar.

Sdp. 201—202° i. D. bei 16 mm.
$t = 20°$. $d_{20\,4\,vac} = 1{\cdot}064$.
$n = 1{\cdot}4501$, $R = 73{\cdot}26$, berechnet $R_1 = 73{\cdot}32$.
$l = 1$ dcm. $\alpha_D = +3{\cdot}59°$, $[\alpha]_D = +3{\cdot}37°$,
$[M]_D = +9{\cdot}77°$.

Zu allererst fällt uns die Verschiedenheit der spezifischen Drehung dieser stereoisomeren Ester auf, indem der Unterschied nahezu so gross ist, wie bei den Säuren der Maleïn-Fumarsäurereihe. Alsdann jedoch bemerken wir, dass eine Umkehr der Reihenfolge hier eingetreten ist: die der Maleïnsäure entsprechende Mesoweinsäure hat den höheren Wert für die spezifische Drehung, während in den vorherbetrachteten Beispielen überall die Fumarsäure oder ihre direkten Substitute die stärker rechtsdrehenden Verbindungen lieferten, es sollte daher das gleiche auch für die aus der Fumarsäure entstehende Traubensäure erwartet oder gefordert werden. Auf einen ähnlichen unerklärlichen Widerspruch in dem Verhältnis dieser vier Säuren habe ich schon vor längerer Zeit hingewiesen[1]), als ich die Affinitätskonstanten dieser Stereoisomeren ermittelte und ihre Beziehungen diskutierte; auch da zeigte sich, dass, trotzdem die Maleïnsäure und ihre Homologen stets grössere Werte für K besitzen, als die zugehörigen Fumarsäuren, bei der Traubensäure und Mesoweinsäure das Verhältnis sich umkehrt: die fumaroïde Traubensäure hat die Konstante $K = 0{\cdot}097$, die maleïnoïde Mesoweinsäure dagegen $K = 0{\cdot}060$.

Durch dieses entgegengesetzte optische Verhalten wird die genetische Beziehung, welche zwischen der Trauben- und Fumarsäure, sowie der Mesowein- und Maleïnsäure besteht, getrübt; es zeigt sich wiederum, dass man chemische Relationen keineswegs apriori auch auf physikalische Eigenschaften übertragen, oder, vice versa, aus dem analogen Bild, das die verschiedenen physikalischen Konstanten repräsentieren, nicht rückwärts auf die analoge Konstitution der Untersuchungsobjekte schliessen darf. Dies muss besonders deswegen betont werden, weil nur zu häufig und allein an der Hand von physikalischen Daten auf Grund von Analogien Schlüsse und Spekulationen über den Bau der Körper gemacht werden, ohne dass die chemischen und oft entgegengesetzte Schemata bedingenden Eigenschaften berücksichtigt würden.

Ferner möchte ich noch auf die Abweichungen hinweisen, die die berechneten Grössen für die Molekularrefraktion mit denen, wie sie aus den unmittelbaren Beobachtungen an den Estern der Maleïnsäure-Fumarsäurereihe resultieren, durchweg zeigen. Erwägt man, dass die unter-

[1]) Diese Zeitschr. 8, 470ff.

suchten Objekte offene Gebilde von ganz einfacher Konstitution darstellen, dass bei Körpern mit Ringschlüssen und komplizierterem Bau diese Abweichungen wohl noch grössere Dimensionen annehmen dürften, so wird man den Bestimmungen der Molekularrefraktion und ihrer Verwendung zur Lösung von Konstitutions- und Konfigurationsfragen doch nur einen beschränkten Platz einräumen, wenigstens vorläufig, bis nicht jene näheren Faktoren ermittelt sind, welche schon bei einfachen Verbindungen ein Versagen unserer Vorausberechnungen hervorrufen. In einer weiteren Mitteilung, welche mit der Änderung der optischen Drehung durch die Änderungen der Kohlenstoffbindungen sich befassen wird, will ich noch auf diese Frage zurückkommen.

Zum Schluss stelle ich in einer kleinen Tabelle die erhaltenen Werte für die optische Drehung zusammen.

Fumaroïde Form

	$[\alpha]_D$	$[M]_D'$
Fumarsäurediamylester	+ 5·93°	15·17°
Chlorfumarsäurediamylester	5·78	16·78
Bromfumarsäurediamylester	5·99	20·07
Methylfumarsäurediamylester	5·93	16·01
p-Dimethylbernsteinsäurediamylester	3·66	10·47
p-Dioxybernsteinsäurediamylester (Traubensäure)	+ 3·37	9·77

Maleïnoïde Form

	$[\alpha]_D$	$[M]_D''$	Differenz zwischen $[M]_D' - [M]_D''$	
Maleïnsäurediamylester	+ 4·62°	+ 11·82°	+ 3·35°	im Mittel + 4·50°.
Chlormaleïnsäurediamylester	4·03	11·70	+ 5·08	
Brommaleïnsäurediamylester	4·58	15·36	+ 4·71	
Methylmaleïnsäurediamylester	4·14	11·17	+ 4·84	
α-Dimethylbernsteinsäurediamylester	3·42	9·79	+ 0·68	
α-Dioxybernsteinsäurediamylester (Mesoweinsäure)	4·77	13·83	— 4·06	

Das Ergebnis dieser kleinen Studie lässt sich folgendermassen formulieren:

1. Stereoisomere flüssige Körper mit offenen Ketten und von einfachem Bau besitzen eine verschiedene spezifische (und molekulare) Drehung.

2. Sowohl die Fumarsäure als auch ihre Halogen- und Alkylsubstitute besitzen durchweg ein um rund 4·5° grösseres molekulares Dre-

hungsvermögen, als die korrespondierenden Derivate der Maleïnsäurereihe; — dagegen zeigen

3. die diesen Konstitutionstypen untergeordneten gesättigten (der Bernsteinsäurereihe angehörigen) Verbindungen ein wechselndes Verhalten, indem bald die fumaroïde, bald die maleïnoide Modifikation die stärkerdrehende ist.

4. Die beobachtete Molekularrefraktion der Maleïn- und Fumarsäure, sowie ihrer Halogen- und Alkylsubstitute, weicht sehr erheblich ab von der nach der n^2-Formel theoretisch berechneten; diese Abweichungen sind am grössten in der Fumarsäurereihe.

Riga, Polytechnikum, 27. April 1896.

Ueber Löslichkeitserniedrigung.

Von

St. Tolloczko.

(Mit 1 Figur im Text.)

Inhalt:

Das Prinzip der Löslichkeitserniedrigung wurde zuerst im Jahre 1890 von Herrn Prof. W. Nernst theoretisch begründet und gleichzeitig experimentell ausreichend bestätigt[1]). In Worten lautet es bekanntlich: „Die relative Löslichkeitserniedrigung, welche ein Lösungsmittel gegenüber einer zweiten Flüssigkeit durch Zusatz eines fremden Körpers erfährt, ist gleich dem Verhältnis der Anzahl der gelösten Moleküle des fremden Körpers zur Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels."

Als unmittelbare Folge dieses Gesetzes ergiebt sich seine Anwendung zu Molekulargewichtsbestimmungen. Die vom Begründer des Gesetzes auf verschiedenen Wegen und mit verschiedenen Substanzen ausgeführten Messungen zeigten schon, obwohl sie in erster Linie nur die experimentelle Bestätigung des Gesetzes zum Ziele hatten, wie das zu geschehen hat und wie die entsprechenden Methoden nur geringe Anforderungen an Apparate stellen. Nach dieser Seite hin also, d. h. zu Molekulargewichtsbestimmungen, kann das Gesetz für praktische Zwecke grosse Dienste leisten. Bis jetzt aber haben die auf ihm basierenden Methoden zu Molekulargewichtsbestimmungen noch keine allgemeine Verbreitung gefunden. Zwar suchte F. W. Küster[2]) durch Titration mit Brom das heterogene System: Kochsalzlösung-Phenol verwendbar zu machen; es scheint dieser Fall aber wegen gewisser experimenteller Hindernisse in Praxis auch nicht recht geeignet zu sein. Der Grund hierfür liegt nicht so sehr in der Beschränktheit, welche darin besteht, dass offenbar jedes heterogene System von Flüssigkeiten nur für eine gewisse Anzahl von Stoffen den Bedingungen des Gesetzes genügen kann;

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 1. [2]) Berl. Ber. **27**, 324—331.

vielmehr vorzugsweise in der Schwierigkeit einer passenden Auswahl des heterogenen Flüssigkeitssystems, welches einerseits den Prinzipsbedingungen entspricht und andererseits die relative Löslichkeitserniedrigung einfach und hinreichend scharf auf irgend eine Weise messen lässt. Diese Bedingungen erfüllt einigermassen das System Äther-Wasser. Dies hat ausserdem als weitere Vorzüge vor anderen derartigen Systemen: 1. dass man es für eine sehr grosse Anzahl organischer Stoffe verwendbar machen kann, und 2. dass in Äther gelöste Verbindungen selbst bei starken Konzentrationen ihre normale Molekulargrösse behalten. Das Äther-Wasser-System gestattet uns weiter, die massgebende Löslichkeitserniedrigung auf volumetrischem Wege direkt zu bestimmen. Diese Methode besteht in folgendem:

Denken wir uns ein Kölbchen mit langem, dünnem, beliebig kalibriertem Halse mit dem heterogenen, im Gleichgewicht befindlichen Systeme Äther-Wasser derartig gefüllt, dass die Grenzzone der beiden Flüssigkeiten sich innerhalb des Halses befindet. Wird nun durch Zugabe eines fremden, in Wasser unlöslichen Stoffes die Löslichkeit des Äthers in Wasser verändert, so tritt eine der Löslichkeitsänderung proportionale Verschiebung der Grenzzone ein, deren Grösse an der Skala des Halses abgelesen werden kann.

Die vorliegenden Versuche habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. W. Nernst unternommen. Sie bezweckten in erster Linie die Verwendbarkeit dieser Methode in Bezug auf Molekulargewichtsbestimmungen festzustellen und damit, falls dies gelingt, das Löslichkeitserniedrigungsgesetz für kleine und besonders für höhere Konzentrationen eingehend zu prüfen.

1. Das Löslichkeitserniedrigungsgesetz.

Das Löslichkeitserniedrigungsgesetz stellt bekanntlich die Verallgemeinerung des van't Hoff-Raoultschen Dampfdruckerniedrigungsprinzipes dar. Der entsprechende analytische Ausdruck lautet nach Nernst[1]:

$$\frac{a-a'}{a'} = \frac{n}{N}, \text{ oder } \frac{a-a'}{a} = \frac{n}{n+N} \tag{1}$$

wobei, falls das System Äther-Wasser vorliegt, a die Löslichkeit reinen Äthers in Wasser (B), a' diejenige nach dem Zusatz von n Molekeln des Stoffes (C) in die Ätherphase (A), N die Molekeln reinen Äthers in dieser bedeutet. Die linke Seite der Gleichung stellt die relative

[1] L. c. 20, 22.

Löslichkeitserniedrigung dar. Die Gleichung wurde unter zwei Voraussetzungen abgeleitet:

1. dass der in die Äther-Phase zugefügte Stoff C gar nicht oder nur schwach in die Wasser-Phase übergeht; 2., was wesentlich ist, dass die Löslichkeit des Stoffes B (Wasser) in A (Äther) klein genug ist, so dass man den osmotischen Druck von B in A gegenüber dem der n Molekeln des Stoffes C in A vernachlässigen kann. Wenn die letzte Bedingung nicht erfüllt ist, so erhält die Gleichung (1) ein Korrektions-Glied b: die Anzahl Molekeln des Stoffes B, die auf je N Molekeln von A kommen; sie geht dann in folgende über:

$$\frac{a-a'}{a'}=\frac{n}{b+N}, \text{ oder } \frac{a-a'}{a}=\frac{n}{n+b+N} \qquad (2)$$

Dies ist der Fall bei dem Äther-Wasser-System. Aus der Schunckschen[1]) Bestimmung der Löslichkeit von Wasser in Äther ergiebt sich das Verhältnis der Molekeln des letzteren zu denen des ersteren zu 0·1114, also zu etwa 11 %; diese Grösse darf nicht vernachlässigt werden.

Im nachstehenden wollen wir die im folgenden von uns benutzte Bezeichnungsweise angeben und die Gleichung (2) entsprechend unserer Versuchsanordnung umformen. Wir werden die molekulare Konzentration v des zugefügten Stoffes C in g-Molekeln pro 100 g-Molekeln reinen Äthers rechnen. Es sei N_0 die Anzahl Äther-Molekeln, welche die ätherische Phase vor der Zugabe des Stoffes C bilden, N_1 die Anzahl derjenigen, die nach Zufuhr von n Molekeln des letzteren aus der wässerigen Lösung herausgezogen sind; es ist also $N=N_0+N_1$. Dann sind $n\cdot\frac{N_0}{N_0+N_1}$ Molekeln von C auf N_0 von A vorhanden. Das Verhältnis $\frac{N_0}{N_0+N_1}$ lässt sich durch die Änderung der Volumina der ätherischen Phase ersetzen, nämlich durch $\frac{h_0}{h_0+e}$, wenn h_0 dem ursprünglichen Volumen von N_0 Molekeln, e demjenigen der neuzugekommenen N_1 entspricht und in Skalenteilen des Apparates ausgedrückt ist; e bedeutet hier die Grenzzonenverschiebung und dementsprechend die beobachtete Löslichkeitserniedrigung $a-a'$, falls a und a' auch in Skalenteilen angegeben sind. Demgemäss lässt sich die jemalige Konzentration nach der Formel

$$v=n\,\frac{h_0}{h_0+e}\cdot\frac{100}{N_0}=\frac{g}{M}\cdot\frac{h_0}{h_0+e}\cdot\frac{100}{N_0}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 331.

berechnen, in der g die Gramm des zugefügten Stoffes C und M sein Molekulargewicht bedeutet.

Um die Gleichung (2) in eine der Versuchsanordnung entsprechende und für die Prüfung geeignete Form zu bringen, ersetzen wir die Grösse N durch $N_0 \frac{h_0 + e}{h_0}$, und b durch $b_0 \frac{h_0 + e}{h_0}$, dies letztere unter der Voraussetzung, dass die Löslichkeit von Wasser in Äther durch Auflösen von C in ihm nicht merklich geändert wird. Dass dies in der That der Fall ist, wenigstens für das Äther-Wasser-System, zeigt sich aus der folgenden Überlegung.

Es seien α bezw. α' die Anzahl der Äther-Molekeln, die auf 100 Molekeln Wasser in der wässrigen Phase vorhanden sind; β bezw. β' diejenige des Wassers, die auf 100 Molekeln Äther in der ätherischen Phase beim Gleichgewichtszustande kommen. Möge weiter β_0 die wirkliche unverminderte Löslichkeit von Wasser in Äther bei derselben Temperatur darstellen, so ergiebt sich nach dem Löslichkeitserniedrigungsgesetze die Beziehung

$$\beta = \beta_0 \frac{100}{100 + \alpha}; \quad \beta' = \beta_0 \frac{100}{100 + \alpha'}$$

und demgemäss

$$\beta' = \beta \frac{100 + \alpha}{100 + \alpha'}.$$

Nun berechnet sich aber (S. 407) α, bei der Temperatur 18·30°, zu 0·018154, und die grösste in den unten beschriebenen Versuchen vorkommende Verminderung dieser Grösse betrug etwa 14%; daher berechnet sich $\beta' = \beta \frac{101{\cdot}815}{101{\cdot}561}$, oder mit anderen Worten, die Löslichkeit von Wasser in der Äther-Phase wird vor und nach der Zugabe des Stoffes C nur etwa um 0·2% verschieden. Daher sind wir berechtigt, die Grösse b durch $b_0 \frac{h_0 + e}{h_0}$ zu ersetzen und die Gleichung (2) in die Form

$$\frac{e}{n} = \frac{a}{n + \frac{h_0 + e}{h_0}(b_0 + N_0)} \tag{3}$$

zu bringen. Diese letzte giebt nach entsprechender Umformung den Ausdruck

$$\frac{e}{a} \cdot \frac{n \frac{h_0}{h_0 + e} \cdot \frac{100}{N_0} + b_0 \frac{100}{N_0} + 100}{n \frac{h_0}{h_0 + e} \cdot \frac{100}{N_0}} = 1, \tag{4}$$

in welchem die Grössen $n \frac{h_0}{h_0 + e} \cdot \frac{100}{N_0}$ und $b_0 \frac{100}{N_0}$ die molekularen

Konzentrationen des Stoffes C, resp. des Wassers in 100 Molekeln des Lösungsmittels (Äther) bedeuten. Dementsprechend kann man (4) endlich einfach

$$\frac{e}{a} \cdot \frac{100 + \beta + \nu}{\nu} = 1 \quad (5)$$

schreiben und mittels der experimentell ermittelten Daten direkt prüfen.

Um die Anwendbarkeit der untersuchten Methode festzustellen, habe ich die orientierenden Versuche nur im Gebiete sehr kleiner Konzentrationen ausgeführt. Dann konnte man e in der Gleichung (3) gegen h_0, ebenso n gegen $b_0 + N_0$ vernachlässigen und die experimentell ermittelte „molekulare Verschiebung" $\frac{e}{n}$, im folgenden durch E bezeichnet, als einigermassen konstant ansehen und annähernd gleich $\frac{a}{b_0 + N_0}$ setzen. Da aber diese Konstante von a und N_0, resp. $N_0 + b_0$ abhängig ist, so wird sie bei der oben geschilderten Versuchsmethode für jeden Apparat und für verschiedene angewandte Mengen der beiden Phasen A und B verschieden sein. Um die gewonnenen Resultate direkt miteinander vergleichbar zu machen, wurden die entsprechenden Daten für die ganze Versuchsreihe unter möglichst strenger Erhaltung derselben Mengen der einzelnen Phasen ermittelt.

2. Versuchsanordnung.

Die unten beschriebene Versuchsanordnung bezieht sich sowohl auf die Vorversuche, als auch auf die weiteren, genaueren Messungen, die das Gebiet kleiner wie höherer Konzentrationen umfassen.

Die zu den Versuchen benutzten Kölbchen hatten folgende Dimensionen: Kölbchen I, mit welchem die Vorversuche ausgeführt wurden, besass als Kapazität des kugelförmigen Teils bis zu dem Null-Striche 97·472 cm³; sein Hälschen enthielt 0·5245 cm³ pro 1 cm der Skala; seine Länge betrug etwa 15 cm bei einem Durchmesser von etwa 7·5 mm. Ein Skalenunterteil war 0·05 cm; das Kölbchen war durch einen genau eingeschliffenen Stöpsel ätherdicht verschliessbar. Apparat II, der zu den genaueren Messungen diente, war dem eben beschriebenen völlig ähnlich, seine Dimensionen aber wurden behufs Vergrösserung der Empfindlichkeit etwas anders gewählt [1]). Das Volumen

[1]) Es ist ersichtlich, dass durch Vergrösserung des Volumens des Kölbchens und Verengerung seines Halses die beobachtete Verschiebung des Meniskus und demgemäss die Empfindlichkeit des Apparates in dem erwünschten Grade vergrössert werden kann. Die oben gegebenen Dimensionen zeigten sich als sehr praktisch für die Verbindungen mittlerer Molekulargrösse (50—200).

der Kölbchenkugel bis zu dem Null-Striche ergab sich als Mittelwert aus vier Beobachtungen zu 155·7675 cm³; das für 1 cm der Halsskala zu 0·4385 cm³; die Länge der letzteren war 13 cm³, die lichte Weite 7·7 mm, die Teilung wie früher 0·05 cm [1]).

Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

1. Das Volumen der Äther- wie auch der Wasserphase, besonders das erstere, wurde für die ganze Reihe der Versuche möglichst konstant beibehalten, und zwar war es für die Versuchsreihe I mit dem Kölbchen I 6·00 cm, für die Hauptversuchsreihe mit dem Kölbchen II 4·86 cm, beide in Skalenteilen ausgedrückt. Die Abweichungen erstreckten sich in extremen Fällen nur bis zu 0·04 Skalenteilen Reihe I und 0·03 bei Reihe II. Ebenso blieben die Volumina des äthergesättigten Wassers in Reihe I bis auf 0·5 %, in Reihe II bis auf 0·07 % konstant.

2. Da die speziellen Vorversuche zeigten, dass die Löslichkeit von Äther in Wasser einen sehr grossen Temperaturkoëffizienten besitzt, so wurde die Temperatur der einzelnen Versuche möglichst konstant gehalten. Dies erreicht man durch Anwendung eines genügend grossen Wasserbades, dessen Temperatur sich während der Versuchszeit genau regulieren lässt. Für Reihe I betrug die Versuchstemperatur ca. 16° und blieb für die einzelnen Versuche konstant bis auf etwa 0·05°; Reihe II besass eine Versuchstemperatur von 18·29—18·30° mit einer Abweichung bis höchstens 0·01° [2]). Aus den Versuchen über die Änderung der Löslichkeit von Äther in Wasser mit der Temperatur (S. 405) wird sich die Verschiebung des Meniskus (Kölbchen II) etwa zu 0·0065

---

[1]) Solche Apparate liefert Glasbläser Reinhart im Preise von 4—5 Mark: Hannover, Grünstrasse 22.

[2]) Ich möchte an dieser Stelle auf eine Bemerkung von Herrn Prof. Ostwald (Diese Zeitschr.: Dezember 1895) über diesen Punkt meiner Arbeit eingehen. In der Mitteilung der Resultate meiner Vorversuche, die ich in Berl. Berichte 28, 804—809 kurz veröffentlicht habe, wurden von mir die Schwankungen der Temperatur bis zu 0·1° angegeben; in der That aber überschritten die Schwankungen nur in seltenen Fällen 0·05°, da ich ein 0·1-graduiertes Thermometer benutzte und streng für eine konstante Höhe des *Hg*-Fadens sorgte. Seien aber die Temperaturänderungen selbst 0·1°, so würden doch die Versuchsresultate ihre Brauchbarkeit durchaus nicht verlieren, wie Herr Prof. Ostwald anzunehmen scheint. Aus speziellen Versuchen über die Verschiebung des Meniskus mit der Temperatur hat sich für das betreffende Kölbchen ergeben, dass diese Verschiebung 0·40 ccm pro 1° der Temperatur beträgt. Als mittlere beobachtete Verschiebung bei den Vorversuchen nehmen wir z. B. die erste Bestimmung mit Benzol, also etwa 0·45 cm. Die Änderung der Temperatur selbst zu 0·1° angenommen, macht die beobachtete Depression etwa bis zu 8·9 % ungenau; die erhaltenen Resultate für die Molekular-

bis 0·0075 cm pro 0·01° der Temperaturänderung ergeben. Die Konstanz der Temperatur bis auf 0·01 beseitigte diese Fehlerquelle, da die Ablesung der Grenzzone nur bis zu 0·01 Skalenteilen genau erreichbar war.

3. Den Gleichgewichtszustand der beiden Phasen erreichte ich durch Schütteln des Kölbchens in dem oben erwähnten Wasserbade von konstanter Temperatur. Um seine Herstellung zu beschleunigen, wurden in das Kölbchen einige Tropfen reinen Quecksilbers gebracht, welche beim Schütteln die Trennung der heterogenen Flüssigkeiten erleichtern.

4. Aus mehreren Versuchen hat sich ergeben, dass der benutzte Äther, abgesehen von der Abwesenheit von Alkohol, wasserfrei aufbewahrt werden muss; sonst tritt häufig nach dem Schütteln mit Wasser eine schwache Emulsierung ein, welche die Bildung einer scharfen Grenzzone verhindert. Andererseits aber muss man ihn vorher auch mit reinem Quecksilber ausschütteln, um die bei dieser Operation oft in Form schwarzen Pulvers entstehenden schmierigen Substanzen zu beseitigen[1]). Daher wurde der benutzte Äther nach den Angaben von Ramsay und Shields[2]) gereinigt, destilliert und über *Na*-Spänen aufbewahrt. Der wasserfreie Äther reagierte gar nicht auf Quecksilber.

5. Die Einführung der einzelnen Portionen der betreffenden Substanz in das Kölbchen geschah bei den Flüssigkeiten mit Hilfe eines dem Ostwaldschen Pyknometer ähnlichen Apparates, bei festen Stoffen in Form feiner Pastillen. Vor jedem Versuche wurde das Kölbchen, um etwaige Verunreinigungen fettiger Natur, die eine unregelmässige Benetzung der Gefässwände hätten verursachen können, zu beseitigen, mit rauchender Salpetersäure gewaschen und dann sorgfältig mit destilliertem Wasser mehrmals ausgespült.

Bei strenger Innehaltung dieser Bedingungen stellte sich der Gleichgewichtszustand, welcher in der konstant bleibenden Lage der Grenzzone seinen Ausdruck findet, schon nach 2-, höchstens 3-maligem

---

gewichtsbestimmungen würden also doch wohl noch brauchbare Zahlen geben. In der That aber brauchen wir diesen Fehler nur als halb so gross zu veranschlagen, d. h. auf etwa 4·5% in extremen Fällen zu schätzen. Die Siedepunktsmethode liefert bekanntlich selbst in Händen ausgezeichneter Experimentatoren häufig grössere Fehler. Vergl. z. B. Beckmann, Diese Zeitschr. **6**, 439 (1890).

[1]) Das Entstehen dieser Substanzen steht anscheinend in direkter Beziehung mit dem Vorhandensein von Venylalkohol in feuchtem Äther, der sich aus dem Äther unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs in Gegenwart von Feuchtigkeit bildet. Polleck, Berl. Ber. **22**, 2862.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 448. — Raoult, Diese Zeitschr. **2**, 355.

½—1-minutigen Schütteln her. Die Höhe des Meniskus wurde mit Hilfe einer Lupe[1]) abgelesen, welche mit einem Schlitten versehen war, dass sie stets parallel mit sich selbst verschoben werden konnte.

3. Resultate der Vorversuche.

Die Resultate der auf obige Weise ausgeführten Vorversuche enthält die untenstehende Tabelle 1. Sie erstreckten sich nur auf das Gebiet schwach konzentrierter Lösungen (0—5 %). Die Konzentration (Kolumne 3) ist hier in Gramm pro 100 g reinen Äthers nach der Formel $c = g \cdot \frac{h_0}{h_0 + e} \cdot \frac{100}{G}$ berechnet, wo $G = 2{\cdot}2162$ g die ursprüngliche Menge reinen Äthers in der Äther-Phase (6·00 cm) bedeutet:

Tabelle 1.

Substanz	g	c	e	E	M_b	M_t	$\% \Delta M$
Benzol	0·0655	2·72	0·45	536	80	78	2·6
	0·1150	4·61	0·75	518	84		7·7
Xylol	0·0603	2·57	0·34	596	98	106	7·6
	0·1189	4·84	0·65	578	101		4·7
	0·1867	7·27	0·97	556	106		0·0
Naphtalin	0·0692	2·98	0·30	556	127	128	0·8
	0·0968	4·10	0·40	529	133		3·9
	0·1266	5·26	0·55	556	127		0·8
Phenantren	0·0290	1·29	0·09	552	178	178	0·0
	0·0668	2·91	0·22	567	168		5·6
	0·0956	4·11	0·31	578	169		5·1
Dimenten	0·0686	3·02	0·14	564	272	276	1·5
	0·1365	5·93	0·26	526	291		5·4
Diphenylamin	0·0318	1·43	0·10	533	176	169	4·1
	0·0770	3·33	0·27	593	158		6·5
	0·1090	4·64	0·38	589	159		5·9
Menthol	0·0300	1·37	0·10	521	185	156	12·3
	0·0844	3·64	0·29	536	163		4·5
	0·1280	5·38	0·46	561	154		1·3
Amylen	0·0400	1·75	0·29	508	76·5	70	9·3
	0·0876	3·57	0·63	504	77		10·0

Kolumne 4 enthält die beobachteten Verschiebungen, dem entsprechend die Spalte 5 die nach der Formel $E = \frac{e}{n} = \frac{e}{g} M$ berech-

[1]) Diese Lupe ist zuerst nach den Angaben des Herrn Prof. Voigt von Mechaniker Apel hierselbst konstruiert und von demselben käuflich zu beziehen.

nete „molekulare Verschiebung". Wie man sieht, ist sie für die verschiedenen Substanzen im untersuchten Konzentrationsbereiche (0—5%) nahezu konstant und giebt als Mittelwert die Zahl 555, zu deren Berechnung jedoch die für Amylen gefundenen und stärker abweichenden Daten nicht benutzt wurden. Nach dem oben Gesagten sollte dieser Wert (555) annähernd mit dem nach der Formel $\frac{a}{b_0 + N_0}$ berechneten übereinstimmen. Man sieht aber voraus, dass dieser sich wegen der Vernachlässigung der Grössen n und $\frac{e}{b_0}(b_0 + N_0)$ grösser ergeben muss (S. 392, Gl. 3). In der That, aus den von mir für die Löslichkeit von Äther in Wasser ermittelten Daten (S. 407, Tab. 5) und den Schunckschen Angaben für die Löslichkeit von Wasser in Äther[1]) berechnet sich — für den mittleren Wert der in der Versuchsreihe angewandten Volumina der wässerigen Phase 98·783 cm³ bis zu dem Striche 2·50 und der ätherischen 6·00 Skalenteile — a zu 19·46 Skalenteilen; $N_0 = 0{\cdot}02995$, $b_0 = 0.0033$, und demgemäss $\frac{a}{N_0 + b_0} = 585$.

Diese Überschlagsrechnung zeigt uns, dass die Übereinstimmung der beiden Werte völlig ausreichend ist, und dass demgemäss die geschilderte Methode als zur Bestätigung des Löslichkeitserniedrigungsgesetzes brauchbar anerkannt werden muss. Da weiter die Abweichungen der experimentell gefundenen Werte E voneinander nicht gross sind, so ergiebt sich ohne weiteres die Anwendung der Methode für die Molekulargewichtsbestimmungen. Dies geschieht auf einfachste Weise folgendermassen. Man benutzt den experimentell ermittelten mittleren konstanten Wert der Molekularverschiebung, der natürlich nur für den bestimmten Konzentrationsbereich und für denselben Apparat gültig ist, und berechnet den gesuchten Wert nach der Formel

$$M = E \cdot \frac{g}{e}, \tag{6}$$

in der g die zugefügte Menge des betreffenden Stoffes in Gramm, e die beobachtete Verschiebung ist. Die Spalte 6 obiger Tabelle enthält die entsprechenden Grössen, die in unserem Falle mit dem mittleren Wert 555 ermittelt sind. Wie man sieht (Tab. 1, Kol. 8), übersteigen die Abweichungen nur in einzelnen Fällen den Wert 10%, meistens aber bleiben sie nahe an 5%.

---

[1]) 1 g H_2O löst bei 16° 0·08149 g Äther (siehe unten S. 407, Tab. 5)
1 g „ „ „ „ 0·08332 g „ (Schuncke)

Ich werde in einem der folgenden Abschnitte über die praktische Anwendung der Methode näher sprechen; hier möchte ich nur darauf aufmerksam machen, dass die Genauigkeit, die die Gefrier- und Siedemethode darbietet, kaum erheblich grösser ist.

4. Die Hauptversuche. Folgerungen.

Die nachfolgende Tabelle 2 enthält die Daten, die ich mit dem Kölbchen II unter den beschriebenen Bedingungen für die bezeichneten Substanzen ausgeführt habe. Sie entsprechen ebenso dem Gebiete schwach, wie dem stärker konzentrierter Lösungen. Die obere Grenze der untersuchten Konzentrationen ergab sich einerseits aus der Grösse der Verschiebung, die für meinen Apparat zugänglich war, andrerseits aber aus der Beschaffenheit der entstandenen ätherischen Lösung: die letztere änderte in einzelnen Fällen bei grösseren Konzentrationen merklich ihr spezifisches Gewicht, demzufolge die Trennung der beiden heterogenen Flüssigkeiten sehr langsam und nicht scharf genug vor sich ging. Um die erhaltenen Resultate auf die Anwendbarkeit der Methode für die Molekulargewichtsbestimmungen hier auch wie oben direkt zu prüfen, habe ich auch hier die ursprünglichen Mengen beider Phasen möglichst konstant gehalten. Die maximalen Abweichungen betrugen für die wässrige Phase: $\pm$ 0·1096 cm^3, bei dem mittleren Wert 157·6222 cm^3; für die ätherische (Phase): $\pm$ 0·03 cm, bei dem mittleren Werte 4·86 cm (Sk). Der Fehler bei der Grenzzonenablesung belief sich auf 0·01 Skalenteile.

Die verwendeten Präparate waren meistens Kahlbaumsches Fabrikat und wurden in dieser Form direkt zu den Versuchen benutzt. Nur Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wurden vorher entsprechend einer etwaigen Verunreinigung behandelt und frisch destilliert.

Die sämtlichen Versuche wurden bei derselben Temperatur 18·29° bis 18·30° ausgeführt.

Die Daten der einzelnen Kolumnen bedeuten:

g die zugefügten Gramm der Substanz;

e die beobachtete Verschiebung;

$h_0 + e$ das ursprüngliche Volumen der ätherischen Phase, einschliesslich der Verschiebung e, in Skalenteilen ausgedrückt;

v die Konzentrationen in g-Molekeln, nach der Formel

$$v = \frac{g}{M} \cdot \frac{h_0}{h_0 + e} \cdot \frac{100}{N_0}$$

berechnet, wobei das konstante Verhältnis $\frac{h_0}{N_0} \cdot 100 = 241{\cdot}50$ aus den Daten: $h_0 = 4{\cdot}86$ Skalenteile, $N_0 = \frac{1{\cdot}4958}{74} = 0{\cdot}020124$ ermittelt war;

k die untersuchte Beziehung: $\frac{e}{a} \cdot \frac{100 + \beta + v}{v}$, unter Zugrundelegung von: $a = 34.967$ Skalenteilen, $\beta = \frac{b_0}{N_0} 100 = 11.14$, bei $t = 18.30^0$,

M_b die nach der Formel (siehe S. 409):

$$M = \frac{g}{N_0 + b_0} \cdot \frac{ak - e}{e} \cdot \frac{h_0}{h_0 + e}$$

berechneten Molekulargewichte, unter Zugrundelegung von $k = 0.904$. Dies ist der experimentell ermittelte mittlere Wert k, zu dessen Berechnung jedoch die stärker abweichenden Daten von Diamylen und CS_2 nicht benutzt wurden;

ΔM die prozentischen Abweichungen von dem theoretischen Werte M_t.

Tabelle 2.

g	e	$h_0 + e$	v	k	M_b	ΔM
		1. Benzol = 78. a. $h_0 = 4.86$				
0.0952	1.25	6.11	4.82	0.860	82	5.1
0.1992	2.24	7.10	8.71	0.882	80	2.6
0.2754	2.84	7.70	11.05	0.897	79	1.3
0.3294	3.19	8.05	12.65	0.894	75?	3.9?
		b. $h_0 = 4.84$				
0.0288	0.45	5.29	1.68	0.862	82	5.1
0.0734	1.00	5.84	3.89	0.848	83	6.4
0.1298	1.55	6.39	6.31	0.826	86	10.0
0.2386	2.50	7.34	10.08	0.857	82	5.1
		c. $h_0 = 4.82$				
0.0591	0.85	5.67	3.23	0.863	82	5.1
0.1379	1.65	6.47	6.60	0.844	84	7.7
0.2879	2.86	7.68	11.60	0.866	82	5.1
0.5079	4.16	8.98	17.50	0.875	81	3.9
0.6061	4.66	9.48	19.80	0.882	80	2.6
		d. $h_0 = 4.82$				
0.0198	0.31	5.13	1.19	0.841	85	9.0
0.0619	0.86	5.78	3.31	0.848	83	6.4
0.6841	4.79	9.61	22.05	0.827	86	10.0
		2. Toluol = 92. $h_0 = 4.84$				
0.0286	0.42	5.26	1.44	0.939	88	4.35
0.0568	0.78	5.62	2.67	0.951	86.5	6.0
0.1166	1.46	6.30	4.91	0.987	83	9.8
0.2037	2.23	7.07	7.78	0.976	83	9.8
0.3214	3.03	7.87	10.80	0.974	85.5	7.1
0.4635	3.83	8.67	14.12	0.973	84	8.7
0.6640	4.78	9.62	18.25	0.970	84	8.7

g	e	$h_0 + e$	v	k	M_b	ΔM
		3. Xylol = 106. h_0 = 4·85				
0·0267	0·33	5·18	1·17	0·904	106	0·0
0·0533	0·63	5·48	2·22	0·922	103	2·8
0·1225	1·26	6·11	4·57	0·915	104·5	1·4
0·2366	2·11	6·96	7·77	0·926	102	3·8
0·4531	3·29	8·14	12·68	0·920	103	2·8
0·6668	4·18	9·03	16·84	0·909	104	1·9
		4. Pseudokumol = 120. h_0 = 4·85				
0·0493	0·54	5·39	1·84	0·947	113	5·8
0·1197	1·15	6·00	4·02	0·943	115	4·2
0·2221	1·83	6·68	6·65	0·930	117	2·8
0·3777	2·67	7·52	10·90	0·924	118	1·7
0·5969	3·59	8·44	14·20	0·908	120	0
0·7357	4·07	8·92	16·37	0·907	120	0
		5. Diamylen = 140. h_0 = 4·86				
0·0179	0·17	5·03	0·61	0·884	142	1·4
0·0354	0·31	5·17	1·19	0·836	150	7·2
0·0587	0·47	5·33	1·89	0·802	158	12·8
0·1014	0·76	5·62	3·11	0·798	159	13·6
0·1887	1·26	6·12	5·32	0·789	163	16·4
0·4727	2·54	7·40	11·00	0·798	159	13·6
		6. Tymol = 150. a. h_0 = 4·85				
0·0275	0·26	5·11	0·87	0·952	140·5	6·3
0·0802	0·70	5·55	2·32	0·980	138	8·0
0·1934	1·52	6·37	4·89	1·009	131	12·6
0·3704	2·59	7·44	8·03	1·096	121	19·3
0·6094	3·67	8·52	11·50	1·106	117	22·0
0·7748	4·32	9·17	13·58	1·132	115	23·3
		b. h_0 = 4·85				
0·0406	0·38	5·23	1·25	0·971	138	8·0
0·0861	0·75	5·60	2·46	1·000	137	8·7
0·8009	4·39	9·24	13·92	1·126	116	22·6
		7. Borneol = 154. h_0 = 4·86				
0·0306	0·28	5·14	0·94	0·952	144	6·5
0·0697	0·57	5·43	2·01	0·884	151	1·9
0·2632	1·63	6·49	6·36	0·864	162	5·2
0.4369	2·37	7·23	9·49	0·859	162	5·2
0·7309	3·41	8·27	13·84	0·882	158	2·6
		8. Menthol = 156. h_0 = 4·89				
0·0203	0·185	5·075	0·62	0·956	147	5·8
0·0543	0·43	5·32	1·58	0·878	160	2·6

g	e	$h_0 + e$	ν	k	M_b	ΔM
0·0838	0·63	5·52	2·35	0·870	162	3·8
0·2082	1·35	6·24	5·16	0·872	162	3·8
0·4779	2·45	7·34	10·08	0·842	168	7·7
0·7515	3·29	8·18	14·22	0·829	171	10·1
9. Chloroform = 119·5. a. h_0 = 4·85.						
0·0172	0·20	5·05	0·69	0·932	116	2·9
0·0549	0·55	5·40	2·05	0·789?	124	3·8
0·1303	1·14	5·99	4·41	0·855	126	5·4
0·2946	2·22	7·07	8·45	0·898	119	0·4
0·5042	3·29	8·14	12·50	0·930	115	3·8
0·8096	4·55	9·40	17·40	0·962	111	7·1
b. h_0 = 4·85.						
0·0184	0·21	5·04	0·74	0·904	118	0·8
0·0564	0·56	5·39	2·12	0·858	125.5	4·2
0·7200	4·25	9·08	16·00	0·964	110	7·5
10. Schwefelkohlenstoff = 76. h_0 = 4·87.						
0·0526	0·71	5·58	2·99	0·774	89	17·1
0·1182	1·39	6·26	6·02	0·775	89	17·1
0·2304	2·33	7·20	10·18	0·793	87·5	15·1
0·3000	2·81	7·68	12·40	0·812	87	14·5
0·6500	4·68	9·55	21·62	0·823	85·5	12·5



Aus den in Kolumne 3 gegebenen Daten sehen wir sofort, dass sich in sämtlichen untersuchten Fällen der experimentell ermittelte

Wert für k, ausgenommen bei Tymol, kleiner als der theoretische Wert 1 ergiebt. Um die für verschiedene Konzentrationen erhaltenen Werte k leichter miteinander vergleichbar zu machen, habe ich sie in Form von Kurven veranschaulicht. Auf der Abscissenaxe sind die Konzentrationen v in Gramm-Molekeln auf 100 Gramm-Molekeln Äther aufgetragen, auf der Ordinatenaxe die experimentell ermittelten Grössen k.

Schon der erste Anblick der Kurventafel lehrt uns, dass die Abweichungen der einzelnen Kurven voneinander und von der theoretischen einen relativ beträchtlichen Wert erreichen und auf keinerlei Weise ihre Erklärung in den Versuchsfehlern finden können. In der That ist unter den experimentellen Grössen, welche die Schwankungen in dem nach der Formel $\frac{e}{a} \cdot \frac{100 + \beta + v}{v}$ berechneten Resultate bedingen könnten, die beobachtete Verschiebung e in erster Linie massgebend, da die Grösse a mit genügender Genauigkeit (S. 408) ermittelt worden ist und für die ganze Reihe der Versuche denselben Wert besitzt. Nun aber ist, wie bereits erwähnt, e nur bis zu 0·01 Skalenteilen sicher, demgemäss erreicht die prozentische Abweichung im Falle kleiner Verschiebungen einen merklichen Betrag. So ist z. B. für Toluol, bei der Konzentration $v = 1{\cdot}44$, nahezu 2·4 %, während sie bei konzentrierteren Lösungen bis auf etwa 0·2 % sinkt. Die Überschlagsrechnung bezieht sich natürlich nur auf die extremen Fälle der aus dieser Fehlerquelle zu erwartenden Abweichungen. Diese können jedoch in Wirklichkeit zuweilen in Betracht kommen, wie wiederholte Versuche mit einigen Substanzen (siehe Benzol, Tymol, Chloroform) bis zu einem gewissen Grade (vorzugsweise im Gebiete kleiner Konzentrationen) zeigten.

Wir haben also die beobachteten Abweichungen anderen Ursachen zuzuschreiben. Nun liegt die Annahme sehr nahe, dass die teilweise Löslichkeit des betreffenden Stoffes in der wässrigen Phase hier eine erhebliche Rolle spielen konnte. Dieser Einfluss wird sich auf zweierlei Weise bemerkbar machen: erstens wird die verminderte Anzahl $(n - \varDelta n)$ der Molekeln n, mit welcher man die Grösse k berechnet, eine entsprechend kleinere Erniedrigung $(e - \varDelta e)$ hervorrufen; zweitens aber wird der in die Wasserphase gegangene Teil $\varDelta n$ direkt das Volumen der letzteren vergrössern und dadurch die Verschiebung der Grenzzone nach unten vermindern. Die beiden Faktoren wirken also in demselben Sinne, und die entsprechende Abweichung ergiebt sich als Superposition der beiden Wirkungen[1].

[1] Man könnte noch daran denken, dass entgegengesetzt zu diesen Wirkungen noch ein Faktor ins Spiel käme, nämlich diejenige Erniedrigung der Löslich-

Auf Grund dieser Betrachtung ist vielleicht die relativ starke Abweichung der Schwefelkohlenstoffkurve zu erklären. Diese Annahme kann hier wohl möglich sein, weil CS_2 schon merklich in Wasser löslich ist (100 g Wasser lösen bei 15—16° etwa 0·191 g CS_2)[1]).

Der allgemeine Charakter der einzelnen Kurven lehrt uns weiter, dass man in den Abweichungen der einzelnen Kurven voneinander kaum irgend eine regelmässige Beziehung mit der Konstitution des betreffenden Stoffes auffinden kann. So ist aus dem vorliegenden Material ersichtlich, dass sich hier weder die Benzolstruktur (siehe Benzol-, Xylol- u. s. w. -Kurven), noch die Isopropyl- oder Hydroxylgruppe (Menthol, Borneol) in irgend einer Weise ausgezeichnet haben. Ganz isoliert von anderen steht nur die Tymolkurve.

Aus dem im allgemeinen parallelen Verlaufe der Kurven, sogar im Gebiete höherer Konzentration, schliessen wir endlich, dass die Annahme der Bildung von Molekularaggregaten hier nicht berechtigt sein würde, mit anderen Worten, die in dem wässrigen Äther aufgelösten Stoffe befinden sich im allgemeinen bis zu grossen Konzentrationen in ihrem normalen Molekularzustande.

Ich halte es nicht für überflüssig, an dieser Stelle kurz auf einige mit den soeben aufgestellten Folgerungen vergleichbare Ergebnisse der Abeggschen Arbeit hinzuweisen[2]). Auf Grund seines Versuchsmaterials kommt Abegg zu den Schlüssen, dass die von ihm erhaltenen abweichenden Werte der molekularen osmotischen Arbeiten, und demgemäss die molekularen Depressionen in Benzol- und Eisessiglösungen „nicht allein einer Polymerisation, sondern auch einem konstitutiven Einflusse zuzuschreiben“ sind (l. c. S. 240). Wie wir gesehen haben, sind wir, mindestens in den von mir untersuchten Fällen, anscheinend nicht imstande, dasselbe für ätherische Lösungen auszusprechen.

Fassen wir jetzt die erhaltenen Resultate zusammen, so kommen wir zu den folgenden allgemeinen Schlüssen:

1. Das Löslichkeitserniedrigungsgesetz ist im allgemeinen bis zu höheren Konzentrationen durch die oben geschilderten Messungen bestätigt.

---

keit von Wasser in der ätherischen Phase, die durch teilweisen Übergang des Stoffes C in die wässrige Phase hervorgerufen wird. Man sieht aber sogleich, dass deren Grösse sich im Vergleich zu der entgegengesetzten Verschiebung in der ätherischen Phase als verschwindend klein ergeben wird (vergl. S. 392).

[1]) Dammer, Anorg. Chemie II, 403.

[2]) Studien über Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen: Diese Zeitschr. **15**, 2.

2. Die in Äther gelösten Stoffe behalten ihren normalen Molekularzustand bis zu höheren Konzentrationen.

3. Als Folgerung hieraus: die untersuchte Methode kann nicht nur im Gebiete kleiner, sondern auch höherer Konzentrationen ihre Anwendung auf Molekulargewichtsbestimmungen finden.

Wie diese zu geschehen hat, werden wir weiterhin näher erfahren, jetzt wollen wir die Beschreibung der Versuche über die Löslichkeit von Äther in Wasser vorausschicken.

5. Die Bestimmung der Löslichkeit von Äther in Wasser.

Die entsprechenden Versuche sind bereits von Schuncke[1]) ausgeführt worden; da aber die von ihm gegebenen Daten nur für grosse Temperaturintervalle (10°) ermittelt sind und mir die Kenntnis der Änderungen für kleine Temperaturdifferenzen wichtig war, so habe ich eine neue Bestimmung der Löslichkeit von Äther in Wasser unternommen.

Der zu den Versuchen angewandte Äther wurde, wie früher, nach dem oben beschriebenen Verfahren sorgfältig gereinigt, d. h. 12—15 mal mit einer etwa halb so grossen Menge destillierten Wassers ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert, destilliert und über Natriumspänen längere Zeit (3 Monate) aufbewahrt. Er zeigte alsdann keine Reaktion mehr in Bezug auf Quecksilber, besass aber beim ersten Übergang noch keine ausreichend konstante Siedetemperatur. Daher wurde er einer mehrfachen fraktionierten Destillation über Natrium unterworfen. Auf diese Weise ergab sich die Hauptportion mit einer Übergangstemperatur von 34·4—34·6°[2]) bei 752 mm *Hg*-Druck, obwohl sich immer nicht unbeträchtliche Mengen des etwas höher siedenden Produktes zeigten. Für die Löslichkeitsversuche wurde nur die erste Portion (mit 34·4—33·6° S.-T.) angewandt. Das spez. Gewicht des erhaltenen Präparats stimmte mit dem aus den Koppschen Daten berechneten bis auf einige Einheiten der vierten Dezimale überein.

t^0	Spez. Gew. (mein Präp.)	Spez. Gew. (Kopp)
15·55°	0·71898	0·71881
19·20	0·71460	0·71456

Das für die Löslichkeitsbestimmungen benutzte destillierte Wasser wurde unmittelbar vor den Versuchen von neuem überdestilliert.

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 331.

[2]) Regnault: 34·97° bei 760 mm Druck
Raoult: 34·7° bei 760 „ „
Diese Zeitschr. **2**, 354.

Die Versuche sind ähnlich wie die oben beschriebenen Messungen der Löslichkeitserniedrigung ausgeführt. Das sorgfältig gereinigte Kölbchen II wurde zuerst mit einigen hineingebrachten Tropfen Quecksilbers ausgewogen, dann mit Wasser teilweise angefüllt und wieder ausgewogen. Analog ergab sich die gesamte Menge des angewandten Äthers, der zuletzt in den Apparat eingeführt wurde. Die Quantitäten der beiden Flüssigkeiten waren so gewählt, dass sich die Grenzzone nach der Herstellung des Gleichgewichtes innerhalb des Halses im oberen, bezw. unteren Ende befand. Die Herstellung des Gleichgewichtes selbst geschah, wie früher, durch Schütteln in dem grossen Wasserbade bei bis zu 0·01° konstanter Temperatur. Die Berechnung der Menge des in den einzelnen Fällen gelösten Äthers ergab sich aus der Differenz der gesamten gewogenen Menge und derjenigen, die oberhalb des gesättigten Wassers die ätherische Phase bildete. Den bleibenden Rest berechnete ich auf Grund der Schunckschen Daten (l. c.) für die Löslichkeit von Wasser in Äther (1 g Äther löst 0·0271 g Wasser), welche zeigen, dass die letztere im Temperaturbereiche 0—30° nahezu konstant bleibt.

Ich habe die Versuche ursprünglich in folgender Weise angeordnet. Nach der Herstellung des Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur wurde die Temperatur des Bades um einige Grade geändert und das Gleichgewicht alsdann wiederum ermittelt. Bei dieser Versuchsanordnung müsste sich der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit von Äther aus der Verschiebung der Grenzzone bei Änderung der Temperatur und demgemäss die Löslichkeit von Äther in dem in Betracht kommenden Temperaturintervalle direkt ergeben. Ich habe die entsprechenden Versuche zwischen 13° und 23° mehrfach ausgeführt. Die erhaltenen Resultate schwankten aber hin und her, und es zeigte sich bald, dass die Grösse der Verschiebung des trennenden Meniskus vom Überschuss der ätherischen Phase stark abhängig war[1]). Aus diesem Grunde habe ich diesen Einfluss bei der konstanten Temperatur 15° näher geprüft.

[1]) Die folgende Tabelle 3 möge das veranschaulichen; die Bezeichnung ist wie in Tabelle 4:

Tabelle 3.

t^0	h	v	h	v
13	4·75	2·52		8·96
15	3·47	4·23	6·80	1·09
17	1·96	6·14	6·20	1·98
19	0·47	8·03	5·17	3·43
21		5·65	3·91	5·12
23			2·71	6·74

Die entsprechenden Resultate enthält die unten folgende Tabelle 4, in der h die Lage der Grenzzone (vom Nullpunkt der Skala gerechnet), v das Volumen des überschüssigen Äthers, in Skalenteilen ausgedrückt, l die entsprechende Löslichkeit von Äther pro 1 g reinen Wassers bedeutet.

Tabelle 4.

	t^0	h	v	g H_2O	g Äther	l
1.	15·00	6·80	1·09	143·0995	11·2048	0·07830
2.	„	7·87	2·08	143·0912	11·5815	0·08094
1.	15·00	1·07	4·98	141·108	11·668	0·08269
2.	„	1·28	6·97	141·092	11·756	0·08332
3.	„	1·37	9·13	141·073	11·804	0·08367
4.	„	1·40	11·32	141·056	11·812	0·08374
	„	1·42	∞	(graphisch	extrapoliert:)	0·08390

Die Zahlen zeigen uns, dass die Grenzzone der beiden heterogenen Flüssigkeiten nur bei einem entsprechend grossen Überschuss von Äther ihre maximale Höhe erreichen kann. Die Dimensionen meines Apparates haben mir aber nicht gestattet, diese Lage direkt zu ermitteln, obwohl die beiden letzten Werte sich nur mehr um eine kleine Differenz unterscheiden. Daher habe ich sie durch graphische Extrapolation berechnet und demgemäss für die Löslichkeit den Wert 0·08390 bei $t = 15^0$ gefunden.

Es entsteht nun die Frage, welches die Ursache dieser Abhängigkeit der Meniskuslage vom Überschuss an Äther sein kann. Es liegt die Annahme nahe, dass wir es hier mit der Erscheinung der Löslichkeitserniedrigung zu thun haben. Es müsste also der zu den Versuchen benutzte Äther irgend einen in Wasser unlöslichen Stoff enthalten. Wir können aber aus den obigen Daten den Gehalt an diesem letzteren annähernd berechnen. In der That haben wir in Tabelle 4 alle dazu nötigen Zahlen: $v_1 = 4·98$ ist anzusehen als ursprüngliches Volumen des reinen Äthers, einschliesslich der entsprechenden Verschiebung $e = 1·42 - 1·07 = 0·35$ Skalenteile. Daraus ergiebt sich bei

$$a - a' = 0·35$$

$$a' = \frac{11·668}{0·72} \cdot \frac{1}{0·44} \text{ Skalenteile.}$$

$$N = \left[(4·98 - 0·35) . 0·44 \text{ cm}^3 \times 0·72\right] \frac{1}{74} \text{ g-Mol.}$$

n nach der Formel (1) gleich 0·000187 g-Mol. Diese Anzahl Molekeln des in Wasser unlöslichen Stoffes befanden sich ursprünglich in etwa $11·668 + 1·57$, rund 13·2 g, oder in 0·179 g-Molekeln des benutzten

Äthers, d. h. 1 g-Mol. Verunreinigung kommt auf $\frac{0{\cdot}179000}{0{\cdot}000187}$ etwa gleich 958 Mol. Äther. Diese Überschlagsrechnung zeigt uns, wie falsch die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeiten zweier Flüssigkeiten selbst durch die kleinste Verunreinigung werden kann. Es ist also notwendig, bei solchen Bestimmungen die Abhängigkeit der Löslichkeit von der überschüssigen Menge der entsprechenden Phase zu kontrollieren. Dies Verfahren giebt uns auch ein vorzügliches Kriterium für die Reinheit des betreffenden Stoffes.

Die untenstehende Tabelle 5 enthält die analog den oben beschriebenen Messungen bei 15° für die Ätherlöslichkeit in dem Temperaturbereiche 13°—21° ermittelten Daten. Kolumne 3 giebt die direkt berechneten Werte; in der vierten befinden sich die graphisch extrapolierten und mit dem Korrektionsfaktor $(1 + \frac{1}{958})$ multiplizierten Daten. Dies Korrektionsglied $(1 + \frac{1}{958})$ entspricht dem Verhältnis der Löslichkeit des absolut reinen Äthers zu derjenigen des von mir benutzten Präparates.

Tabelle 5.

t	v	l_b	l_c
13·00	8·96	0·08894	0·08930
15·00	11·32	0·08374	0·08399
17·00	9·63	0·07927	0·07955
19·00	9·43	0·07467	0·07494
21·00	5·12	0·06844	0·06948

Nach dem gesagten ist leicht ersichtlich, dass man für die Berechnung der Ausdrücke: $\frac{a}{b_0 + N_0}$, oder $\frac{e}{a} \cdot \frac{100 + \beta + v}{v}$ denjenigen Wert der Löslichkeit von Äther benutzen muss, welcher sich aus den unmittelbaren Versuchen mit demselben Ätherpräparate ergeben wird, das für die Erniedrigungsversuche angewandt war, und zwar müssen diese Versuche bei demselben Überschuss an Äther (4·86 Skalenteile in unserem Falle) ausgeführt werden. Unter Einhaltung dieser Bedingungen habe ich die entsprechende Bestimmung, ähnlich wie früher, unternommen und folgenden Mittelwert aus zwei miteinander gut übereinstimmenden Versuchen bekommen:

$t = 18{\cdot}30°$, 145·395 g Wasser lösten 10·8508 g Äther und nahmen ein Volumen von 158·9200 cm³ ein. Wenn wir aus diesen Daten und dem bei den Versuchen stets zur Verwendung gelangten Volumen des gesättigten Wassers: 157·6222 (S. 398) die entsprechende gelöste Äthermenge berechnen, so erhalten wir $a = 34{\cdot}301$ Skalenteile, d. h. es sind

10·762 g in 144·205 g reinen Wassers gelöst. Nun aber beobachtet man bei der Verschiebung der Grenzzone das ausgetretene Volumen des wässrigen Äthers; es muss also die Zahl a danach korrigiert werden. Auf Grund der Schunckschen Daten für die Löslichkeit von Wasser in Äther ergiebt sich das korrigierte a zu 34·967. Aus denselben Daten ist auch die Zahl β (S. 399) zu 11·14 berechnet.

6. Anwendung der Methode auf Molekulargewichtsbestimmungen.

Wir haben bereits bei der Beschreibung der Vorversuche gesehen, wie die untersuchte Methode zu Molekulargewichtsbestimmungen bei kleinen Konzentrationen angewandt werden kann. Als Ergänzung zu diesen Daten mögen auch die unten gegebenen der Tabelle 6 dienen. Sie sind völlig analog dem in Tabelle 2 zusammengestellten Material, und ebenso für das Gebiet schwach konzentrierter Lösungen mit Zugrundelegung der mittleren experimentellen Zahl $E = 1273$ berechnet:

Tabelle 6.

Konzentrationsgebiet: $c = 1 - 4$ g.

Substanz	g	c	ε	E	M_b	M_t	ΔM
Benzol	0·0288	1·77	0·45	1218	81	78	3·8%
„	0·0734	4·08	1·00	1062	93	„	19·2
„	0·0591	3·39	0·85	1123	88	„	12·8
„	0·0619	3·47	0·86	1144	92	„	18·0
Toluol	0·0286	1·77	0·42	1352	87	92	5·4
„	0·0568	3·28	0·78	1260	93	„	1·1
Xylol	0·0267	1·67	0·33	1310	103	106	2·8
„	0·0533	3·16	0·63	1251	108	„	1·9
Pseudokumol	0·0493	2·98	0·54	1314	116	120	3·3
Diamylen	0·0179	1·15	0·17	1330	134	140	4·3
„	0·0354	2·23	0·31	1236	145	„	3·6
„	0·0587	3·58	0·47	1121	159	„	13·6
Tymol	0·0275	1·75	0·26	1417	135	150	10·0
„	0·0406	2·52	0·38	1396	136	„	9·3
Borneol	0·0306	1·93	0·28	1407	139	154	9·7
„	0·0697	4·17	0·57	1263	156	„	1·3
Menthol	0·0203	1·30	0·185	1421	140	156	10·3
„	0·0543	3·31	0·43	1250	161	„	3·2
Chloroform	0·0172	1·10	0·20	1396	109·5	120	8·7
„	0·0549	3·30	0·55	1200	127	„	5·8
„	0·0184	1·17	0·21	1369	111·5	„	7·1
„	0·0564	3·40	0·56	1191	128	„	6·6
				1273			

Tabelle 7.

Konzentrationsgebiet: $c = 10-20$ g.

Substanz	g	c	e	E	M_b	M_t	ΔM
Benzol	0·2754	11·6	2·84	804	78	78	—
"	0·3294	13·3	3·19	755	83	"	6·4
"	0·2386	10·6	2·50	817	76	"	2·6
"	0·2879	12·2	2·86	772	80·5	"	3·2
Toluol	0.3214	13·25	3·03	865	85	92	7·6
Xylol	0·4531	18·05	3·29	770	110	106	3·8
Diamylen	0·4727	20·3	2·54	751	149	140	6·4
Tymol	0·6094	23·25	3·67	903	133	150	11·3
Menthol	0·4779	21·15	2·45	803	156	156	—
Chloroform	0·5042	20·15	3·29	760	122·5	120	2·1
Schwefelkohlenstoff	0·3000	11·27	2·81	(712)	85	76	11·8
				792			

Wie man (aus der Tabelle 6) sieht, übersteigen hier die Abweichungen auch nur in seltenen Fällen den Wert 10%; meistens aber bleiben sie unter dem mittleren Werte 8%.

Auf Grund der früher aufgestellten Schlüsse (S. 403) kann man aber die geschilderte Methode auch auf konzentriertere Lösungen übertragen. Das ist auf zweierlei Weise zu erreichen. Erstens können wir denselben Weg einschlagen wie oben, d. h. für den bestimmten Bereich, etwa c: 10—20 g pro 100 g Äther, und für die gegebenen Dimensionen des Apparates den Wert $E = \frac{e}{n}$, als mittlere experimentelle Zahl ermitteln und ihn zur Berechnung von M benutzen. Wie das geschieht, mögen die Daten der Tabelle 7 veranschaulichen; sie sind im Konzentrationsbereiche von etwa 10—20 g, den Zahlen der Tab. 2 entnommen und mit der ermittelten experimentellen Grösse $E = 800$ (ausgenommen CS_2) berechnet[1]).

Zweitens aber sind wir auch imstande, die Relation $\frac{e}{a} \cdot \frac{100 + \beta + v}{v} = 1$ zu demselben Zwecke zu verwenden. Wir brauchen sie in diesem Falle nur gleich dem experimentell gefundenen mittleren Werte für $k = 0·904$ (S. 399, Tab. 2) zu setzen und hieraus M zu berechnen:

$$M = \frac{g}{N_0 + b_0} \cdot \frac{ak - e}{e} \cdot \frac{h_0}{h_0 + e},$$

[1]) Was die praktischen Zwecke anbetrifft, so wird die Ermittelung der Konstante E in dem bestimmten Konzentrationsbereiche für das betreffende Kölbchen am einfachsten durch einige Vorversuche mit einer geeigneten Normalsubstanz, etwa Toluol und Phenanthren, erreicht. In der Praxis wird also diese empirische Aichung des betreffenden Kölbchens wohl stets am bequemsten sein.

oder
$$M = \frac{g}{h_0 + e} \cdot \frac{(a \times 0{\cdot}904 - e)}{e} \cdot \frac{h}{N + b}. \tag{7}$$

Wenn k für das Gebiet der schwach und stark konzentrierten Lösungen bestimmt ist, wie in unserem Falle (0·904), so gilt die Formel (7) im allgemeinen für den ganzen Bereich. Da die Relation $k = 0{\cdot}904$ unabhängig von den Dimensionen des betreffenden Apparates ist, so ist sie allgemein für jeden Apparat gültig.

Um die Molekulargewichtsbestimmung nach unserer Methode auf Grund dieser Formel zu machen, muss man nur vorher die Dimensionen des Kölbchens bestimmen und die Grösse a für die bestimmte, stets bei den Versuchen angewandte Temperatur direkt ermitteln und in Skalenteilen ausdrücken. Man kann offenbar diese Grösse aus den Schunckschen oder den von mir oben gegebenen Daten berechnen; es ist aber vorteilhaft (wie aus dem Seite 406f. Gesagten hervorgeht), sie einmal unmittelbar für das betreffende Ätherpräparat zu bestimmen. Dann enthält die Formel (7) für den bestimmten Apparat und die bestimmte Temperatur der Versuche die ein- für allemal berechneten konstanten Grössen $(a \times 0{\cdot}904)$ und $\frac{h}{N + b}$. In unserem Falle z. B. für Kölbchen II und Versuchstemperatur 18·30° sind sie

$$(a \times 0{\cdot}904) = 31{\cdot}610$$

$$\frac{h}{N + b} = 217{\cdot}2;$$

M berechnet sich also nach der Formel

$$M = 217{\cdot}2 \, \frac{31{\cdot}610 - e}{e} \cdot \frac{g}{h_0 + e}. \tag{8}$$

Die entsprechenden Zahlen für die untersuchten Substanzen habe ich in Tabelle 2, Spalte M_b gegeben.

Nach diesem Verfahren kann man die Molekulargewichtsbestimmungen sehr einfach ausführen. Man braucht nur für jede einzelne Bestimmung die Grössen h_0, g, e zu ermitteln, wenn vorher die konstanten Grössen berechnet sind. Wie man sieht, kann sich die Grösse h_0, d. h. das ursprüngliche Volumen der ätherischen Phase in Skalenteilen ausgedrückt von Versuch zu Versuch ändern. Dies Verfahren gilt also allgemein wie für schwache, ebenso für starke Konzentrationen, und man braucht hier nicht die neue Konstante, wie früher, einzuführen.

Was endlich die praktischen Zwecke anbetrifft, so sei noch bemerkt, dass die Anwendbarkeit der Methode bei grossen Konzentrationen uns gestattet, grössere Verschiebungen e zu bekommen und man infolgedessen

bei den Messungen nicht so streng bis auf 0·01° auf die Innehaltung der konstanten Temperatur zu achten braucht. Aus demselben Grunde ist die Methode zu Bestimmungen solcher Verbindungen geeignet, deren Molekulargewichte gross sind, welche daher bei kleinen g-Konzentrationen relativ kleinere Verschiebungen zeigen.

Zum Schlusse ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Prof. W. Nernst für seine vielfache Anregung bei dieser und der folgenden Arbeit meinen wärmsten Dank auszudrücken.

Göttingen, Physik.-chem. Institut, Anfang Mai 1896.

Beitrag zur Frage der Mitwirkung der chemischen Affinität bei dem Auflösungsvorgange.

Von

St. Tolloczko.

Inhalt:

Die vorliegende Notiz beschreibt einige Versuche zur experimentellen Entscheidung der folgenden Frage.

Wie wohl bekannt ist, besitzen die beiden Komponenten eines racemischen Gemisches, abgesehen von ihrem entgegengesetzten optischen Vermögen, völlig gleiche physikalische und chemische Eigenschaften. Den beiden Komponenten eines solchen Gemisches kommen also dieselben Schmelzpunkte, Dampfspannungen, und, was hier besonders in Betracht kommt, dieselben Löslichkeiten zu. Dies gilt so lange, als die beiden Komponenten sich wirklich als Zwillinge in dem betreffenden Medium befinden, hört aber auf mit der Überführung der letzteren in den Zustand, wo sie nicht mehr als enantiomorphe Konfigurationen erscheinen. Es werden alsdann also mehr oder weniger grosse Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften eintreten. Auf diesem Prinzipe beruht die wohl bekannte Spaltungsmethode der racemischen Säuren und Basen vermittelst aktiver Basen, resp. Säuren, bei welcher die beiden Komponenten in Verbindung mit dritten aktiven Molekeln treten und zwei neue voneinander verschiedene Konfigurationen bilden. — Nun liegt wohl die Vermutung nahe, dass ähnliche Verhältnisse beim Auflösen racemischer Gemische im Falle aktiver Lösungsmittel ins Spiel kommen können. In der That ist es prinzipiell nicht ausgeschlossen, dass bei dem Auflösungsvorgange im allgemeinen komplexe Molekeln aus den auflösendenden und den Lösungsmittel-Molekeln entstehen können. Wenn es sich aber nur um den Fall inaktiver Lösungsmittel und eines racemischen Gemisches handelt, so wird noch keine Verschiedenheit in der Konfiguration der beiden Komponenten entstehen: die gebildeten komplexen Molekeln werden wie früher als Zwillinge bestehen bleiben. Ganz

anders verhält sich aber die Sache aktiven Lösungsmitteln gegenüber. Eine einfache Betrachtung dieses Falles mit Hilfe eines stereochemischen Modells wird uns sofort die Überzeugung geben, dass die entstandenen komplexen (Molekeln-) Verbindungen weder identisch noch enantiomorph sein können. Es wird also die Möglichkeit von Verschiedenheiten in den Eigenschaften der einzelnen Komponenten entstehen, d. h. was hier in Betracht kommt, es kann die Löslichkeit der beiden Verbindungen verschieden sein. Wäre das der Fall, wenn auch nur im geringsten Grade, und gelänge es, dies experimentell zu bestätigen, so würden damit zwei Erfolge erreicht werden:

1. würde der direkte Beweis dafür geliefert, dass die auflösende Kraft teilweise durch das Vorhandensein besonderer Anziehungen chemischer Natur bedingt ist;

2. ergäbe sich hieraus eine neue Methode zur Spaltung von racemischen Gemischen.

Es ist also von hohem prinzipiellen Interesse, die aufgestellte Frage experimentell zu prüfen.

Dies Ziel verfolgend, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Nernst die in folgendem beschriebenen Versuche unternommen. Obwohl sie im allgemeinen negative Ergebnisse gehabt haben, halte ich es nicht für überflüssig, die angewandte Methode und einige ausgeführte Messungen kurz zu schildern, weil sich aus ihren Resultaten doch etwas schliessen lässt.

Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt. Denken wir uns ein heterogenes System zweier Flüssigkeiten A und B, die sich gegenseitig nur in geringem Grade lösen, und von denen die eine, etwa A, optisch aktiv ist, und bringen wir in dieses System die racemische Verbindung C, welche in beiden Flüssigkeiten löslich ist und demgemäss sich zwischen ihnen in einem gewissen Verhältnisse verteilt. Sind nun die Löslichkeiten der Komponenten des Stoffes C in A verschieden, so werden die einzelnen Phasen einen gewissen Überschuss an der entgegengesetzten Komponente erhalten und infolgedessen entgegengesetzte optische Aktivität (abgesehen von der ursprünglichen Aktivität des Stoffes A) zeigen.

Ich habe die entsprechenden Versuche folgendermassen ausgeführt. Die untersuchte racemische Verbindung C wurde durch Schütteln mit einem entsprechenden heterogenen System der Lösungsmittel zwischen beide Phasen verteilt und ihr gemeinsamer Verteilungskoëffizient, da die Versuche nur mit Säuren gemacht wurden, durch Titration bestimmt. Das Verhältnis der Volumina der beiden Phasen war so ausgewählt,

dass sich in jeder Phase ungefähr die Hälfte von der hineingebrachten Menge des Stoffes C befand. Nach der Ermittelung des Gleichgewichtszustandes wurden die Phasen getrennt und aus einer von beiden (je nachdem wie zweckmässiger war) der Stoff C wieder entsprechenderweise ausgezogen und in wässriger Lösung polarisiert.

Der Halbschatten-Apparat, der mir zur Verfügung stand, gestattete durchschnittlich eine Genauigkeit der Ablesung bis zu $2'$. Ich habe die entsprechenden Versuche mit drei Substanzen ausgeführt: Milch-, Trauben- und Mandelsäure. Nur die Beschreibung der beiden letzten möge hier Platz finden. Als entsprechende heterogene Lösungsmittelsysteme dienten: für Mandelsäure eine konzentrierte wässerige Lösung von Lävulose und Äthyläther, ebenso für Milchsäure; für die Traubensäure: aktiver Amylalkohol und Wasser.

1. Traubensäure. Der zu den Versuchen angewandte käufliche Amylalkohol besass ein Drehungsvermögen $\alpha = -1{\cdot}45^{\circ}$ bei $t = 19^{\circ}$, $l = 2$ dm. Die untersuchte Traubensäure zeigte in wässriger Lösung keinen Effekt. Der gemeinsame Verteilungskoëffizient zwischen Wasser und Amylalkohol $\frac{\text{Wasser}}{\text{Amylalkohol}}$ ergab sich $= 19$. Zu den Versuchen waren angewandt 625 cm³ wässriger Amylalkohol und 100 cm³ Säurelösung, die 14·5 g reiner Säure enthielt. Nach Herstellung des Gleichgewichtes wurden die beiden Schichten getrennt und die in der alkoholischen Phase vorhandene Säure durch mehrfache Behandlung mit Wasser fast völlig in das letztere übergeführt. Die wässrigen Lösungen der beiden Teile zeigten in Bezug auf ihr Drehungsvermögen keinen messbaren Effekt:

a. Teil der alkoholischen Phase:

$$\alpha = +2{\cdot}2', \quad \text{bei } c = 15{\cdot}5 \text{ g}, \quad t = 20{\cdot}5^{\circ}, \quad l = 2 \text{ dm}.$$

b. Teil der wässrigen Phase:

$$\alpha = +1{\cdot}2', \quad \text{bei } c = 15 \text{ g}, \quad t = 20{\cdot}5^{\circ}, \quad l = 2 \text{ dm}.$$

während die Nullstelle des Apparats sich aus mehrfacher Bestimmung mit reinem Wasser zu $+3'$ ergeben hat.

2. Mandelsäure. Die wässrige Lösung der Lävulose besass die Konzentration, ca. 1 g-Mol. der Lävulose pro 6 g-Mol. Wasser. Das Kahlbaumsche Präparat der inaktiven Mandelsäure zeigte sich bei der Prüfung völlig indifferent. Der Verteilungskoëffizient $\frac{\text{Äther}}{\text{Lävulose}}$ ergab sich zu 1·81. Zu den Versuchen wurden angewandt: 130 cm³ wässrigen Äthers, 300 cm³ Lävulose-Lösung und 9·53 g Mandelsäure, welche sich zwischen beide Phasen im Verhältnis $\frac{4{\cdot}19}{5{\cdot}34}$ verteilten. Die Prüfung in

Bezug auf das Drehungsvermögen beschränkte sich auf die ätherische Schicht. Um die etwaigen Spuren von in Äther übergegangener Lävulose zu beseitigen, wurde ersterer ein paarmal mit einigen cm³ Wassers ausgewaschen und nach Abdestillieren des Äthers der Rückstand in Wasser zu der bestimmten Konzentration gelöst. Die erhaltene wässrige Lösung zeigte in Bezug auf ihr Drehungsvermögen keinen Effekt:

$$\alpha = +1{\cdot}8', \quad c = 10{\cdot}35, \quad t = 18^{\circ}, \quad l = 2\,\text{dm},$$
$$\alpha = +1{\cdot}9', \quad c = 11{\cdot}28, \quad t = 18^{\circ}, \quad l = 2\,\text{dm},$$

während die Nullstelle zu $+2{\cdot}5'$ der Skala bestimmt wurde.

In beiden untersuchten Fällen war also kein Effekt zu bemerken. Auf Grund obiger Zahlen aber sind wir im stande abzuschätzen, wie nahe einander gleich die Löslichkeiten der beiden Komponenten in den von uns untersuchten Fällen waren.

Nehmen wir an, dass der maximale Effekt 2′ im Falle der Traubensäure hervorgerufen wäre, und setzen wir das spezifische Vermögen der aktiven Weinsäure rund $\pm 15^{\circ}$[1]). Dann ergiebt sich die Konzentration des Überschusses der einen Komponente in der alkoholischen Schicht zu: $\frac{2'.100}{(15^{\circ} \times 60)} = 0{\cdot}111$ g, oder 1 g der in der alkoholischen Lösung vorhandenen Säure enthält einen Überschuss von $\frac{0{\cdot}111}{15{\cdot}5} = 0{\cdot}00717$ g der einen Komponente. Demgemäss bestände 1 g des Gemisches aus 0·50358 g der einen und 0·49642 g der anderen Komponente. Nun war der gesamte Verteilungskoëffizient $\frac{\text{Wasser}}{\text{Amylalk.}}$ gleich 19, daher berechnet sich derjenige der einzelnen Komponente zu 19·144, resp. 18·856 und der prozentische Unterschied zwischen beiden zu 1·5%. Eine ähnliche Rechnung mit den für die Mandelsäure ermittelten Daten führt zu der Zahl 0·26%.

Nach dem Gesagten darf man daraus schliessen, dass die Differenz der Verteilungskoëffizienten der einzelnen Komponenten des racemischen Gemisches, wenn sie in den untersuchten Fällen vorhanden wäre, nur unterhalb der obigen Grenzen existieren könnte.

Wie wir oben auseinandergesetzt haben, könnte die vermutete Verschiedenheit in der Löslichkeit der beiden Komponenten nur auf Grund der Bildung der verschiedenen Konfigurationen der entstandenen komplexen Molekeln hervorgerufen werden. Es wird vielleicht kaum nötig sein hervorzuheben, dass es sich hier um das Entstehen solcher komplexen Molekeln handelt, deren Konfigurationen starr (zusammengesetzt) sind; ich will damit ausdrücken, dass die beiden Komplexe der

---

[1]) Bischoff, Lehrbuch der Stereochemie.

entstehenden Molekeln keine freie Rotation um die Verbindungsaxe beider Gruppen besitzen, denn in diesem Falle könnten weder inaktive noch aktive Lösungsmittel einen Unterschied zeigen, wie das auch aus den entsprechenden stereochemischen Modellen leicht zu ersehen ist.

Wenn wir also auf Grund der obigen experimentellen Resultate zu dem Schlusse kommen, dass die Bildung komplexer Molekeln, die aus den Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes zusammengesetzt sind, nur innerhalb jener engen Grenzen (für die untersuchten Fälle) angenommen werden könnte und wahrscheinlich ausserhalb nicht existierte, so bezieht sich das nur auf die Bildung von festzusammengesetzten komplexen Molekeln. Wollen wir aus dem Gesagten einen Schluss ziehen, so würde sich ergeben, dass die Annahme der Mitwirkung der chemischen Affinität beim Auflösungsvorgange in dem Sinne, dass sich starre (stabile) komplexe Molekeln bilden, für die untersuchten Fälle nur in sehr engen, oben gegebenen Grenzen noch berechtigt sein kann. Im allgemeinen also ist keine grosse Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden, dass das Auftreten der fraglichen Verbindungen in grösserem Massstabe stattfindet. Das hohe prinzipielle Interesse, welches die aufgeworfene Frage darbietet, erfordert natürlich die Untersuchung mehrerer solcher Fälle. Es ist aber zu bemerken, dass nicht viele passende Kombinationen des heterogenen Systems und des entsprechenden racemischen Gemisches leicht zugänglich sind. Aus diesem Grunde musste ich mich bis jetzt nur auf die drei obigen Fälle beschränken.

Physik.-chem. Institut in Göttingen, Anfang Mai 1896.

Ueber die Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff und über das Verhältnis ihrer Atomgewichte. III.

Von

Edward W. Morley.

III. Teil:

Über die volumetrische Zusammensetzung des Wassers[1].

(Mit 4 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Die Kenntnis der Sauerstoff- und Wasserstoffdichten ist wichtig, auch ohne Beziehung zur weiteren Atomgewichtsfrage. Mein Hauptzweck war jedoch, diese Bestimmungen zur Ermittelung der Atomgewichte zu verwenden. Zu diesem Zweck musste man auch das Volumverhältnis kennen, in dem die beiden Gase sich zu Wasser verbinden, und die Messung unter nahezu denselben Bedingungen ausführen, wie die Volum- und Druckmessung bei der Bestimmung der Dichte. Ich habe dieses Verhältnis vermittelst eudiometrischer Methoden zu messen versucht. Der hierzu dienende Apparat war bereits etwa 14 Jahre früher angefertigt worden, doch war er bis zu den im Jahre 1891[2]) veröffentlichten Messungen nie für Sauerstoff und Wasserstoff benutzt worden. Vorher war die Handhabung des Appartes in einer langen Reihe von Luftanalysen erprobt worden. Die Messungsfehler eines Gasvolums hingen bei diesem Apparat von den Fehlern in der Temperaturbestimmung und denen bei der Ablesung des Quecksilbermeniskus in dem Eudiometer ab; denn der Irrtum in Bezug auf das obere Ende der Manometerquecksilbersäule ist durch Anwendung geeigneter Mittel zur genauen Einstellung im Vergleich mit den beiden andern Fehlern verschwindend. Diese beiden Fehlerquellen können nicht gut getrennt werden. Eine Untersuchung aller bis zu einem bestimmten Datum gemachten Analysen zeigte jedoch, dass, wenn der wahrscheinliche

[1]) Aus den „Smithsonian Contributions to Knowledge" 1895, übersetzt von M. Le Blanc.

[2]) American Journal of Science **41,** 220.

Fehler bei der Messung eines Gases einer dieser Fehlerquellen zugeschrieben wurde, wobei man für den Augenblick annahm, dass die andere überhaupt nicht existierte, der wahrscheinliche Fehler beim Meniskus weniger als $^1/_{100}$ Millimeter und der wahrscheinliche Temperaturfehler weniger als $^1/_{100}$ Grad betrug. Ich glaube daher nicht, dass irgend jemand meine Messungen beanstanden könnte, weil ich den Meniskus auf $^1/_{200}$ Millimeter abgelesen habe.

Der Grund, weshalb meine Messungen mit denen von Scott nicht übereinstimmen, ist noch nicht aufgefunden worden. Scott schreibt dieses der Anwesenheit von Äthan in meinem Wasserstoff zu, herrührend von der Elektrolyse unreinen Hydroxyds; doch habe ich niemals Kalium- und Natriumhydroxyde verwandt; wie aus meiner Abhandlung zu sehen ist, gab ich ihre Anwendung schon während der einleitenden Versuche auf. Nach Kohlendioxyd wurde stets gesucht, und alles Gefundene ist in der Tabelle meiner Abhandlung angegeben. Ebensowenig waren meine Messröhren für genaue Messung zu weit. Die Thatsache, dass meine Resultate miteinander übereinstimmen, zeigt, dass der wahrscheinliche Fehler einer Messung klein ist, wie es auch die Rechnung in der Abhandlung zeigt.

Zur Zeit, als diese Abhandlung veröffentlicht wurde, glaubte man, wozu man auch noch allen Grund hat, dass das Atomgewicht von Sauerstoff ziemlich genau 15·88 wäre. Ebenso gut konnte man annehmen, dass das Verhältnis der Dichten beider Gase nur um ein geringes grösser als 15·88 wäre; Lord Rayleigh erhielt den Wert 15·882 und ich 15·879. Mein Wert für das volumetrische Verhältnis schien daher mit anderen Daten übereinzustimmen, doch nicht mit dem, was man nach Boyles Gesetz über die Abweichung von Wasserstoff und Sauerstoff weiss.

Jetzt liegt die Sache anders. Scotts ausgezeichnete Arbeit[1]) ergiebt bei 0° den Wert 2·00285. Leduc erhielt durch zwei Versuche den Wert 2·0037. Was das Verhältnis der Dichten anbetrifft, so ergab Lord Rayleighs Untersuchung der veröffentlichten Daten als Dichten beider Gase in Paris 1·42961 g und 0·08991 g, deren Verhältnis 15·900 ist. Weiterhin ist das beste Ergebnis, zu dem ich ein Jahr zuvor nach meinen eigenen Versuchen kommen konnte, dass die Dichten bei Meereshöhe im 45. Breitengrad 1·4289 g und 0·08987 g sind, deren Verhältnis 15·900 ist. Ist nun das Atomgewicht 15·88 und das Verhältnis der Dichten 15·90, so ist das Volumverhältnis nicht weit von 2·0025.

[1]) Philosophical Transactions **184**, A, 543 (1893).

Es ist aber klar, dass, auf welche physikalische Konstante meine frühere Bestimmung auch Bezug hatte, der im Eudiometer durch Messung von mit Wasserdampf gesättigten Gasen erhaltene Wert nicht auf reinen Sauerstoff und Wasserstoff angewendet werden kann, die in Ballons gesammelt sind, deren Dimensionen von denen der Messröhren so verschieden sind.

Können konstante Fehlerquellen vermieden werden, so scheint es nun wahrscheinlich, dass eine genaue Kenntnis des volumetrischen Verhältnisses zusammen mit dem Verhältnis der Dichten einen Wert für das Atomgewichtsverhältnis ergeben würde, der sowohl was Glaubwürdigkeit als auch Genauigkeit anbetrifft, den bisher angewandten Methoden nicht viel nachstehen dürfte. Es wurde daher der Mühe wert befunden, einen Apparat für drei neue Bestimmungen auf drei verschiedene Arten herzustellen. Der Apparat für zwei dieser neuen Methoden ist hergestellt worden, und der andere könnte in einer Woche zum Gebrauch zusammengesetzt werden.

Nach der ersten Methode sollten die Sauerstoff- und Wasserstoffvolumina, die zur Bestimmung des jeweiligen Überschusses von dem einen oder andern Gase vereinigt werden mussten, in denselben Ballons gemessen werden, die zur Wägung der Gase benutzt waren. Zwei Ballons, die mit Eis umgeben waren, wurden mit Wasserstoff gefüllt und der Druck gemessen. In gleicher Weise wurde ein Ballon mit Sauerstoff gefüllt. Die drei Ballons mussten derartige Kapazitäten haben, und ihre Drucke mussten derart geregelt sein, dass nahezu 30 Liter Wasserstoff und 15 Liter Sauerstoff gebraucht wurden. Nach der Messung trafen sich die Gase in einem luftleeren Apparat beim Ausströmen aus zwei Platinröhrchen und vereinigten sich zum grössten Teil. Nachdem der Druck für eine weitere Verbrennung zu gering geworden war, wurde der Rückstand vermittelst einer selbstthätigen, gegen Undichtigkeit gesicherten Töpler-Luftpumpe nach einem Eudiometer überführt, in dem 800 ccm elektrolytischen Gases sicher explodiert worden waren. War auf diese Weise bis auf 10 ccm alles explodiert, so wurde der Rückstand aus diesem Eudiometer in ein gewöhnliches Bunsen-Eudiometer überführt und dort analysiert. Dieser Apparat ist gebrauchsfertig aufgestellt und auch benutzt worden, obgleich kein Versuch zu Ende geführt ist; es liegt bei seinem Gebrauch keine Schwierigkeit vor und, da so viel selbstthätig ist, ist auch nicht viel Arbeit dabei erforderlich. Da ich jedoch nicht genug ununterbrochene Zeit und auch nicht die Kräfte hatte, um ohne Assistenten auch nur einen einzigen Versuch zu Ende zu führen, so musste der Apparat aus Mangel an Raum unbenutzt wieder auseinandergenommen werden.

Der Apparat, der nahezu fertiggestellt ist, ist dazu bestimmt, in demselben Behälter drei annähernd gleiche Volumina von Wasserstoff und Sauerstoff zu messen, jedes von etwa 2·6 Liter, und sie beim Ausströmen aus Platinröhrchen durch Verbrennung in einem Raume zu verbinden, der einen Teil des gemessenen Volums enthält, und danach den Rückstand zur Analyse in ein Eudiometer zu überführen. Der Apparat ist bis auf den Aufbau eines Trägers und die Zusammensetzung der Teile fertiggestellt; ob er benutzt werden wird, ist zweifelhaft.

Die dritte Methode, die mit dem bereits für andere Zwecke aufgestellten Apparat am leichtesten auszuführen war, ist in einer Reihe von zehn Bestimmungen mit Erfolg angewandt worden. Unglücklicherweise ist sie infolge der Ungewissheit einiger bei der Reduktion der Beobachtungen nötiger Konstanten gerade die von den drei Methoden, die am wenigsten zweckmässig ist. Die Versuche dieser Methode sollen jetzt beschrieben werden.

2. Angewandte Methode.

Wie man sich erinnern wird, machte Leduc zwei Versuche, in denen er durch Elektrolyse ein alkalisches Hydroxyd zersetzte und die Dichte der gemischten Gase mass. Hieraus konnte er das Volumverhältnis der Komponenten berechnen. Doch scheint keine Bestimmung gemacht worden zu sein, ob die elektrolytische Mischung sich ohne Rückstand wieder vereinigte, was bei jedem auf Genauigkeit Anspruch machenden Versuch durchaus untersucht werden muss. Wenn die in den Comptes rendus, August 1892, S. 313 gegebenen Zahlen korrekt gedruckt sind, so zieht die Reduktion die einschlägigen physikalischen Bedingungen nicht in Betracht.

Da ich den Apparat hatte, mit dem die fünfte Bestimmungsreihe über die Dichte von Wasserstoff ausgeführt worden war, so beschloss ich, vermittelst der von Leduc angewandten Methode eine Bestimmung zu machen, doch mit wesentlichen Abänderungen. Die eine bestand in der Vermeidung der Verunreinigung des Gases mit Quecksilberdampf, indem nicht ein mit Gas gefüllter Ballon, sondern das Voltameter, das das Gas lieferte, gewogen wurde. Zweitens wurde die Zusammensetzung des Gases nach der Wägung und Druckmessung durch passende eudiometrische Analyse bestimmt. Schliesslich wurden bei den Berechnungen der Zusammensetzung der Mischung aus der Dichte die Abweichungen der beiden Gase nach Boyles Gesetz in Rechnung gezogen.

Die Beobachtungen erreichten eine, wie sich hoffen lässt, befriedigende Genauigkeit, doch mögen die zur Berechnung nötigen Kon-

stanten nicht für genügend gut bestimmt gehalten werden. Die Ungewissheit beeinflusst jedoch die berechneten Ergebnisse nur wenig. Die noch gebliebene Ungenauigkeit wird zweifellos mit der Zeit entfernt werden, wenn die hier erhaltenen Ergebnisse nochmals berechnet worden sind, was sie brauchbarer machen wird. Ich wage es daher, die Versuchseinzelheiten zu geben.

3. Dichte des elektrolytischen Gases. Volum, Temperatur und Druck.

Der Apparat zur Messung des Druckes, der Temperatur und des Volums war bis auf geringe Abweichungen derselbe wie bei den zuletzt gemachten Bestimmungen.

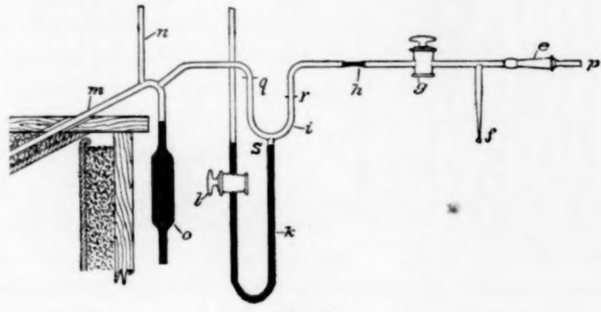


Fig. 29.
Methode, das Voltameter anzuschliessen und den Strom zu regulieren.

Für die Gaszufuhr aus dem Voltameter musste ein Hahn eingefügt werden, um den Druck im Voltameter immer auf Atmosphärendruck zu halten. In Fig. 29 ist *h* das schmelzbare Metallventil, durch welches der Wasserstoff den Ballons zugeführt werden soll; an dasselbe ist der Hahn *g* geschmolzen, der während der Füllung der Ballons in Schwefelsäure getaucht war.

Die Verbindung zwischen den Ballons und der Pumpe war so hergestellt, dass sie zwei Zwecken diente. Um einem entleerten Eudiometer eine geeignete Gasmenge zuzuführen, war ein Hahn erforderlich; doch war nur ein solcher verwendbar, bei dem Undichtigkeit ausgeschlossen war. Der Apparat wurde daher so konstruiert, wie Fig. 30 ihn zeigt. Bei *a* ist die Röhre, die zu den mit Eis umgebenen Ballons führt. Die Verbindung dieser Röhre mit der Töpler-Pumpe war jedoch so abgeändert, dass sich hier der passend eingeschliffene Glasstopfen *b* befand, an dem ein langer Glasstab befestigt war, der innerhalb der Glasröhre *cg* etwa 90 cm lang herabreichte. Das Ende dieser Röhre ging in den Gummischlauch *g* über, der weiterhin an dem Stab befestigt

war, so dass der Raum um letzteren mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Infolge der Elastizität des Gummischlauches liess sich der Stopfen heben und senken; das Quecksilber verhinderte jede Undichtig-

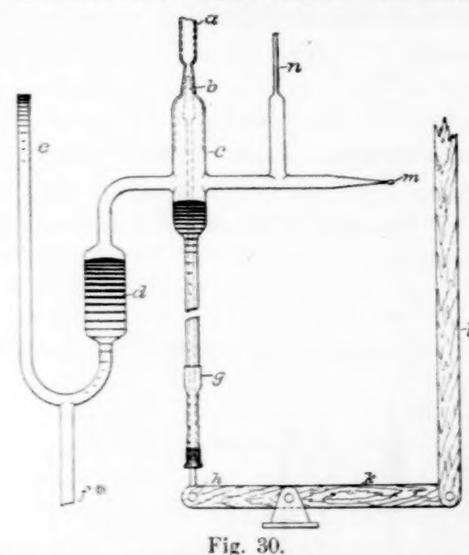


Fig. 30.
Verbindung von Ballons und Pumpe, zur Regelung der Gaszufuhr zum Eudiometer.

keit. Es ist klar, dass, wenn der Stopfen an seinem Platz sitzt und das unterhalb gelegene Vakuum mit Quecksilber gefüllt ist, kein Gas aus den Ballons in den unterhalb des Stopfens gelegenen Raum gelangen kann, vorausgesetzt, dass der Druck des Quecksilbers aufwärts grösser ist als der des Gases abwärts.

4. Dichte des elektrolytischen Gases. Voltameter zur Darstellung und Wägung.

Es machte Mühe, ein Voltameter zu konstruieren, das, ohne zu schwer oder zu umfangreich zu sein, in der erforderlichen Geschwindigkeit das elektrolytische Gas lieferte und es vollkommen trocknete. Da fünf Voltameter, die zu einem vereinigt und in einer Reihe elektrisch verbunden waren, benutzt wurden, schien es am besten, einen Strom von vier Amper anzuwenden. Es war ziemlich schwierig, die Platindrähte, die ohne zu grosse Erhitzung diesen Strom leiten sollten, in das Glas meines Apparates einzuführen, ohne dass es nachträglich platzte. Auf diese Weise gingen verschiedene Versuche verloren; nachdem der Strom vier Stunden lang gegangen war, pflegte durch irgend einen kleinen Riss um einen der Drähte eine Undichtigkeit von einem

halben Milligramm in der Stunde zu entstehen. Allmählich wurden alle fehlerhaften Glieder erneuert, und der Apparat arbeitete tadellos, bis ein unvorsichtiger Klempner, ohne auf den möglichen Schaden zu achten, einen Ziegel durch die Wand stiess, der ihn in hundert Stücke zerbrach.

In Fig. 31 sind fünf Röhren von 2·5 cm Durchmesser gezeichnet, die mit Platindrähten in der vom Querschnitt *mn* angegebenen Weise versehen sind. Diese Röhren sind mit einer mit Phosphorpentoxyd gefüllten Röhre und auch mit einem Hahn verbunden, der in ein angeschliffenes Verbindungsstück ausläuft. In die mittelste Röhre war ein Manometer eingeführt, um den Gasdruck im Voltameter anzuzeigen; das Manometer war durch Elektrolyse an den Drähten *ff* bis zu dem gewünschten Punkt mit Gas gefüllt worden (während der Herstellung war es mit Flüssigkeit gefüllt gewesen); während dessen war der Hahn *d* der Luft offen.

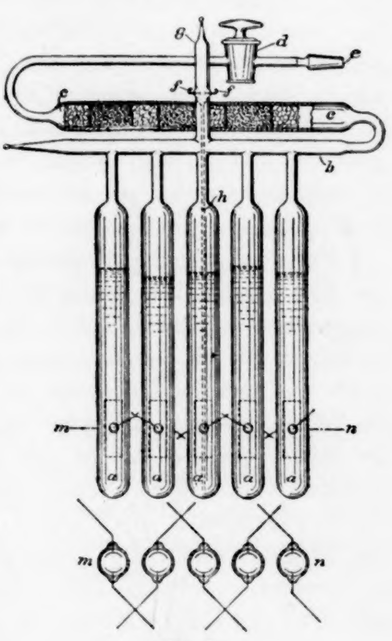


Fig. 31.
Voltameter zur Darstellung und Wägung gemischter Gase.

Das Voltameter wurde mit Natriumhydroxyd gefüllt, das aus reinem Natrium dargestellt war; vermittelst Baryumhydroxyds wurde es von Kohlendioxyd befreit. Der Hahn *d* wurde während eines jeden Versuches nur einmal geöffnet und einmal geschlossen und oft eingeschmiert; da der Druck zu beiden Seiten des Schlüssels zu den Zeiten, in denen Undichtigkeit Fehler verursacht hätte, immer annähernd gleich war, kann man annehmen, dass keine eingetreten ist. Die Stromregulierung, die nötig war, um den Druck auf Atmosphärendruck zu halten, wurde nicht durch diesen Hahn am Voltameter bewirkt, sondern durch den vorher erwähnten, der in Schwefelsäure getaucht war.

Bei einigen Versuchen wurde der Hahn des Voltameters durch ein schmelzbares Metallventil ersetzt. Das Aufschmelzen desselben ist einfach; soll es jedoch geschlossen werden, so muss das Metall (an seinen Platz) in den verengten Teil der Glasröhre hineingetrieben werden. Muss man dieses bewerkstelligen, ohne dass die Röhre der

Luft geöffnet wird, so führt man einen eisernen Gegenstand in die Röhre ein, der durch den Strom einer die Röhre umschliessenden Spirale bewegt wird.

5. Dichte des elektrolytischen Gases. Füllung des Ballons mit den gemischten Gasen.

Nachdem ein Strom einige Tage lang durch das Voltameter geschickt worden war, wurde letzteres geschlossen, abgewischt und gegen ein Gegengewicht von gleichem Volum und nahezu gleichem Gewicht gewogen. Sobald man wusste, welche Gewichte nötig waren, wurden die beiden Volumina an den entgegengesetzten Wagschalen möglichst gleich gemacht, genau so wie es auf S. 122 beschrieben ist.

Nach der Wägung wurde das Voltameter in ein Gefäss mit Wasser und Eis gestellt. Ein geschliffenes Verbindungsstück wurde an das des Voltameters angepasst, bei *e* Fig. 31, und dann an den Hahn geschmolzen, der an den Ballons angebracht war, Fig. 29 *e*. Die Röhre *f* wurde nun mit der Luftpumpe und einem Dreiweghahn verbunden und das Volum zwischen *h*, Fig. 29, und *d*, Fig. 31, genau so bestimmt, wie das Volum der die Ballons mit dem Barometer verbindenden Röhren bestimmt worden war (S. 255). Dieser Raum wurde schliesslich entleert und abgeschmolzen. Der Hahn *d*, Fig. 31, wurde dann geöffnet und *g*, Fig. 29, geschlossen. Der Durchgang durch *h*, Fig. 29, wurde nun aufgeschmolzen, ein Strom durch das Voltameter geführt und die Gaszufuhr zu den Ballons durch den Hahn geregelt, bis sie gefüllt waren. Der Druck im Voltameter wurde ziemlich konstant gehalten. Das Füllen der Ballons dauerte gegen $3^3/_4$ Stunden.

6. Dichte des elektrolytischen Gases. Druckmessung.

Die Druckmessung des Gases wurde genau so gemacht wie beim Wasserstoff, mit der Ausnahme, dass die Röhre für die Gaszufuhr jetzt nicht zugeschmolzen war, und dass daher andere Vorsichtsmassregeln zur Verhinderung der Undichtigkeit erforderlich waren.

7. Dichte des elektrolytischen Gases. Das Schliessen der Ballons während der Analyse des Gases.

Es war nötig, die Ballons so zu schliessen, dass nicht nur während der Druckmessung, sondern auch während das zur Analyse nötige Gas ihnen entnommen wurde, der Zutritt von Luft unmöglich war. Während der Druckmessung blieb die Verbindung mit dem Voltameter so, wie bei der Füllung. Beide Hähne waren geschlossen und der Druck in

den Ballons und dem Voltameter gleich. Eine Undichtigkeit konnte daher nicht eintreten.

Der Hahn *g*, Fig. 29, war jedoch nicht zuverlässig, wenn ein oder zwei Tage Undichtigkeit verhindert werden sollte, oder bei ungleichem Druck. Selbstverständlich war es unmöglich, die Röhre zuzuschmelzen. Ich bog daher die Röhre, durch welche das Gas zugeführt wurde, wie es bei *rq* zu sehen ist. Am unteren Ende der kurzen U-Röhre befand sich ein Arm, durch den die Biegung mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Eine Marke bei *s* bezeichnete das Volum, dessen Kapazität in der Kalibrierung bestimmt worden war. Bis zu diesem Punkt führte man das Quecksilber während der Druckmessung. Sollte die Verbindung mit dem Voltameter unterbrochen werden, so füllte man die Biegung mit Quecksilber. Trat nun eine geringe Undichtigkeit durch den Schlüssel des Hahnes ein, so konnte sie durch den Wechsel des Quecksilbermeniskus zeitig genug entdeckt werden, um Abhilfe zu schaffen, ehe das Gas im Apparat verunreinigt war.

8. Dichte des elektrolytischen Gases. Schliessen des Voltameters.

Der Hahn des Voltameters wurde geschlossen oder der schmelzbare Metallstopfen erneuert, der Apparat dann abgewischt und wie zuvor wieder gewogen. Die Volume auf beiden Seiten wurden gleich gemacht, und die Wägung geschah vermittelst Umwechselns.

9. Dichte des elektrolytischen Gases. Bereitung des Voltameters zu einem neuen Versuch.

Das Gewicht des vom Voltameter abgegebenen Gases betrug für jeden Versuch etwa 23 g. Anstatt weitere 23 g hinzuzufügen, um diesen Gewichtsverlust einzubringen, wurde das Gegengewicht um diesen Betrag leichter gemacht. Das Gegengewicht bestand aus einer Anzahl von Röhren aus demselben Glas wie das Voltameter, die zugeschmolzen waren und von denen eine durch Quecksilber belastet war. Aus einem Duplikat dieser belasteten Röhre wurde so viel Quecksilber entfernt, als der soeben gemachten Wägung entsprach, so dass, wenn die Wägung des Voltameters nach einem Versuch beendet war, ein zweites Gegengewicht fertig war, mit ziemlich demselben Gewicht wie das Voltameter. Einige Minuten hindurch wurde ein Strom durch letzteres geführt; der Hahn war geöffnet, um sicher zu sein, dass der Druck darin gleich dem Atmosphärendruck war; die Anzeigen des Manometers wurden geprüft oder berichtigt. Nachdem dann der Strom lange genug hindurchgegangen

war, um alle etwa eingetretene Luft auszutreiben, wurde das Voltameter wieder geschlossen und für den nächsten Versuch gewogen.

10. Dichte des elektrolytischen Gases. Eudiometrische Analyse.

Bei den ersten Versuchen wurde die Töpler-Pumpe mit den Ballons so verbunden, wie es Fig. 32 zeigt. Bei *a* befindet sich die zu den Ballons führende gebogene Röhre, die in Verbindung mit den letzteren in Fig. 28 S. 267 zu sehen ist. Die mit Quecksilber gefüllte U-Röhre zum Abschliessen der Pumpe ist gleichfalls gezeichnet. Mit dieser ist die zur Töpler-Pumpe *d* führende Röhre *c* verbunden. Während der Gasdruck in den Ballons gemessen wurde, wurden die zur Pumpe führenden Röhren bis zum Metallpfropfen mit Quecksilber gefüllt, und das Quecksilber in *c* stieg 30 Zoll oder mehr. Nachdem der Druck bestimmt worden war, senkte man das Quecksilber, bis der Boden der Röhre *c* gerade noch bedeckt war. Dann konnte Gas aus den Ballons durch die zur Töpler-Pumpe führende Röhre gehen, wobei es über das Quecksilber in der Röhre *c* hinstrich, was jedoch keinen Schaden anrichtete. Nachdem der Pumpenkörper mit Gas gefüllt war, wurde das Volum des entnommenen Gases durch eine zweite Druckablesung des rückständigen bestimmt. Das Quecksilber in der Pumpe wurde dann gehoben, um diesen Teil von dem in den Ballons gebliebenen zu trennen.

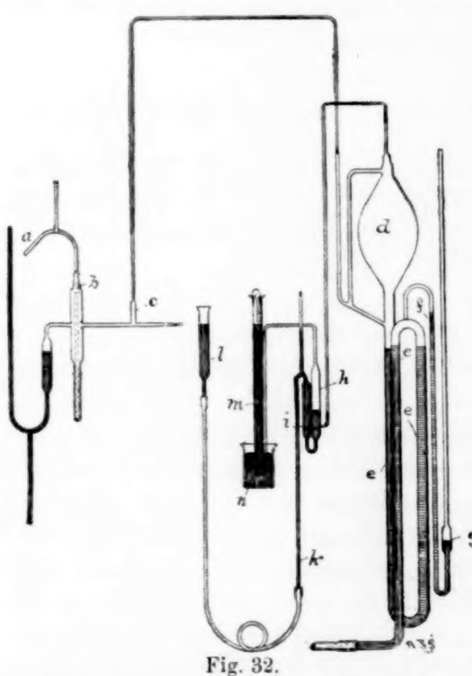


Fig. 32.
Töpler-Pumpe zur Messung von Analysenproben; kleine Töpler-Pumpe zur Überführung passender Mengen ins Eudiometer.

Ein Bunsen-Eudiometer wurde mit Quecksilber gefüllt und auf *m* (Figur 32) eingestellt. Eine kleine Töpler-Pumpe von etwa 20 ccm Kapazität war bei *h* mit ihm verbunden und mit einem Klappventil versehen, um den Eintritt von Luft zugleich mit dem Quecksilber, das sie in Thätigkeit setzte, zu verhindern. Vermittelst dieser Pumpe wurde das Gas in passenden Volu-

mina nach dem Eudiometer überführt und dort explodiert. Gewöhnlich wurden vier Explosionen in der Minute gemacht, so dass die 1·6 Liter, die die Pumpe enthielt, in 40 oder 50 Minuten explodiert waren.

11. Dichte des elektrolytischen Gases. Schwierigkeit, den Eintritt von Luft in das Eudiometer zu verhindern.

Das Eudiometer stand etwa 10 cm tief in Quecksilber, doch wurde in dem Rückstand nach der Explosion zuerst stets Stickstoff gefunden. Mit vermehrter Sorgfalt wurde nichts erreicht, bis das Quecksilber, in dem das Eudiometer stand, mit einer Schicht Schwefelsäure bedeckt wurde, wonach sich kein Stickstoff mehr fand. Man konnte daher mit Recht annehmen, dass sämtlicher gefundener Stickstoff dem Eintritt von Luft bei der letzten Operation zuzuschreiben war; das denselben begleitende Sauerstoffvolum wurde daher berechnet und angenommen, dass das doppelte dieses Volumens an Wasserstoff verschwunden war, infolge der Verbindung mit diesem atmosphärischen Sauerstoff.

12. Dichte des elektrolytischen Gases. Durchlässigkeit der Luft zwischen Quecksilber und Glas.

Man kann sagen, dass die Berührung von Quecksilber mit Glas nur dann gegen Undichtigkeit sicher schützt, wenn sie nahezu so vollkommen ist wie in einer Barometeröhre. Ein etwas undichtes Glied wird durch Eintauchen in Quecksilber nicht wesentlich gebessert. Ich habe gesehen, dass eine Verbindung zwischen einem Gummischlauch und einer Glasröhre, die in einem Vakuum mit der Geschwindigkeit von einer Blase in der Minute leckte, unter augenscheinlich denselben Verhältnissen blieb, als sie 10 cm in Quecksilber eingetaucht wurde, weil die Berührung zwischen dem Glas und dem Quecksilber nicht genügend vollkommen war. Da es schwer ist, die äussere Oberfläche einer Röhre rein zu erhalten, so ist das einzige Mittel, bei dem man sicher annehmen kann, dass das Quecksilber Undichtigkeit verhindert: dass man es mit einer Schicht Schwefelsäure bedeckt gebraucht, wie es Crookes bei seinen Versuchen mit hohen Vakuen angiebt.

13. Dichte des elektrolytischen Gases. Oxydation von Quecksilber. Grosses Eudiometer.

Bei einigen der eudiometrischen Analysen bemerkte man, wie man erwarten konnte, Oxydation des Quecksilbers. Der Betrag des so verbrauchten Sauerstoffes war sicher zu vernachlässigen, doch hielten wir es für gut, ihn, um etwaigen Einwänden zu begegnen, möglichst gering

zu machen. Es wurde daher vor der Zufuhr der elektrolytischen Mischung ein gemessenes Volum Wasserstoff in das Eudiometer eingeführt. Die danach erhaltenen Ergebnisse waren innerhalb der Beobachtungsfehler genau dieselben wie vorhin.

Danach stellte ich ein grosses Eudiometer her, in dem die gesamten zur Analyse genommenen Gasmengen bis auf $^1/_{100}$ oder $^1/_{1000}$ ohne Berührung mit Quecksilber explodiert werden konnten. Seine Kapazität war 3·2 Liter. Ein eingeschliffener Stopfen, der nach unten hin durch 90 cm Quecksilber ging, war so angeordnet, dass er ohne Gefahr für Undichtigkeit nach Belieben gehoben oder gesenkt werden konnte. Sollte eine Explosion vorgenommen werden, so wurde vermittelst dieser Anordnung der Durchgang verschlossen, so dass die Explosion nicht das Quecksilber erreichte. In diesem Eudiometer konnten ohne Gefahr 800 ccm bei Atmosphärendruck gemessenen gemischten Gases explodiert werden.

Die Gaszufuhr zum Eudiometer wurde durch den Stopfen *b* Fig. 30 geregelt. Sobald der gewünschte Druck erreicht war, wurde *b* geschlossen, danach der entsprechende Stopfen des grossen Eudiometers, worauf der Funken hindurchgeführt wurde. Die beiden Stopfen wurden dann wieder geöffnet und der Vorgang vier- bis zwanzigmal wiederholt. Zum Schluss wurde der Druck in den Ballons beobachtet und so das für die Analyse entnommene Volum bestimmt. Die Ballons wurden während des ganzen Verlaufes der Versuche mit Eis bedeckt gehalten.

Es ist klar, dass das Messen und Analysieren des Rückstandes nicht in dem grossen Eudiometer vorgenommen werden konnte. Dieses wurde daher vermittelst eines gegen Undichtigkeit gesicherten Quecksilberventils mit der selbstthätigen Töpler-Pumpe verbunden. Sobald die letzte Explosion beendet war, wurde das Ventil geöffnet und die Pumpe in Thätigkeit gesetzt. Die grosse Menge Wasser, die sich während der Explosion gebildet hatte, musste zwischen Eudiometer und Pumpe absorbiert werden. Es wurde eine besondere Art von Trockenröhre hergestellt, doch ist es kaum der Mühe wert, sie zu beschreiben. Es genügt wohl, zu erwähnen, dass als Trockenagenz reine Schwefelsäure verwandt wurde, die so lange in einem Vakuum gekocht worden war, bis sie keine Menge absorbierten Gases abgab, und dass diese Säure über die den Trockenraum füllenden Glaskügelchen geleitet werden konnte. Sogar nach Absorption von fünfzig Gramm Wasser war sie noch so wirksam, dass ein Vakuum von zwei oder drei Millionsteln erreicht werden konnte.

Aus der Töpler-Pumpe wurde das Gas nach einem Bunsen-Eudiometer überführt. Da sich die Explosion in dem grossen Eudiometer nicht bis zur Quecksilberoberfläche erstreckte, so war in dem Rückstand für weitere befriedigende Explosion stets genügend unverbundener Sauerstoff und Wasserstoff vorhanden; der dann noch bleibende Rückstand wurde analysiert.

14. Dichte der gemischten Gase. Kann elektrolytisches Gas in atomistischen Verhältnissen erhalten werden?

Bei allen meinen Versuchen fand ich einen Überschuss an Wasserstoff. Dieses ist sekundären Reaktionen in der elektrolytischen Zelle zuzuschreiben, unter Verbrauch von Sauerstoff. Nun ist einer der unzähligen möglichen Fälle, dass ein Gleichgewicht zwischen der Erzeugung und Zerstörung des gebildeten Oxyds eintreten könnte, so dass eine Zeit lang die beiden Gase in atomistischen Verhältnissen geliefert werden würden. Doch wurden alle Vorsichtsmassregeln vergeblich angewandt. Das Voltameter wurde vollkommen gleichmässig behandelt und nur bei der Temperatur des schmelzenden Eises benutzt, aber stets fand sich ein Überschuss an Wasserstoff.

Um etwas über die Stabilität des vermuteten Gleichgewichts zu erfahren, verband ich einmal das Voltameter direkt mit der Röhre, die zum Bunsen-Eudiometer führte, in welchem sich eine gemessene Menge Wasserstoff befand, um die Oxydation des Quecksilbers zu verhindern. Das Eudiometer stand tief in Quecksilber, das mit Schwefelsäure bedeckt war. Elektrolytisches Gas wurde eingeführt und wiederholt explodiert; die Wasserstoffmenge wuchs allmählich. Nun wurde der Strom so verstärkt, dass das Eudiometer um etwa 20 Grad erwärmt wurde. Der Wasserstoff in dem Eudiometer begann sofort, während die Explosionen wiederholt wurden, abzunehmen, woraus hervorging, dass nun Sauerstoff im Überschuss war.

Das Gleichgewicht war so leicht gestört worden, dass man Zweifel hegen muss, ob Leduc das gewünschte Gleichgewicht erhalten hat.

15. Dichte des elektrolytischen Gases. Beobachtungen über den Überschuss an Wasserstoff.

Die Bestimmungen des Überschusses von Wasserstoff über das Atomverhältnis in den Mischungen, deren Dichte bestimmt wurde, sind in der nachstehenden Tabelle gegeben. Bei den ersten vier Versuchen wurde das Bunsen-Eudiometer benutzt; bei den andern das grosse 3·2 Liter haltende Eudiometer. Die erste Reihe giebt den anfänglich

gemessenen Druck; die zweite die Druckverminderung infolge der Fortnahme eines Teiles für die Analyse, die dritte den in diesem Teil gefundenen Überschuss an Wasserstoff, und die letzte das Verhältnis dieses Wasserstoffes zu dem ganzen analysierten Volum.

Versuch	Druck	Druckverminderung	Gefundener Wasserstoff	Verhältnis
1	749 mm	23·7 mm	0·39 ccm	0·00029
2	758	23·8	0·34	0·00025
3	758	23·4	0·25	0·00019
4	756	24·1	0·45	0·00033
5	751	313	6·42	0·00036
6	755	142	1·70	0·00021
7	756	341	4·32	0·00022
8	774	133	2·13	0·00029
9	755	134	2·83	0·00037
10	756	126	3·05	0·00042

Das Mittel ist 0·000293. Dieses ist das Verhältnis des Wasserstoffes zu den ganzen verbundenen Sauerstoff- und Wasserstoffvolumina. Multipliziert man mit dem Faktor 3, so erhält man 0·00088, welche Korrektion für das Verhältnis des Wasserstoffs zum Sauerstoff der Mischung angewandt werden muss, um das Verhältnis der Wasserstoff- und Sauerstoffvolumina zu erhalten, die sich ohne Rückstand verbinden würden.

16. Dichte des elektrolytischen Gases. Beobachtungen.

Folgende Tabelle giebt die Einzelheiten der Bestimmungen über die Dichte der Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff an, die durch

Versuch	Marke: mm	Temperatur	Volum ccm	v ccm	v' ccm	v'' ccm	V Liter	Volum: Liter	Druck: mm	Gewicht: g	Dichte: g
1	212·8	20·9°	65·5	60·8	41·1	3·1	43·2587	43·3637	746·16	22·7858	0·535441
2	211·0	19·0	66·0	61·7	41·1	3·4	43·2587	43·3649	754·90	23·0541	0·535459
3	210·9	19·5	66·0	61·6	41·1	3·2	43·2587	43·3646	748·93	22·8770	0·535584
4	210·9	19·6	66·0	61·6	41·1	3·0	43·2587	43·3644	753·20	23·0027	0·535477
5	210·2	22·1	66·3	61·3	41·1	2·9	43·2587	43·3640	748·20	22·8521	0·535531
6	209·0	20·9	66·6	61·8	41·1	2·9	43·2587	43·3645	752·15	22·9723	0·535514
7	212·6	19·9	65·5	61·0	41·1	3·1	43·2587	43·3639	753·36	23·0064	0·535456
8	244·3	16·8	55·9	52·7	41·1	3·2	43·2587	43·3557	772·17	23·5798	0·535434
9	214·6	17·8	64·9	60·9	41·1	3·1	43·2587	43·3638	753·39	23·0098	0·535515
10	215·0	21·7	64·8	60·0	41·1	3·0	43·2587	43·3628	753·97	23·0269	0·535513

Vergrössert man das Mittel um $^1/_{30000}$[1]), so erhält man

$$D = 0{\cdot}535510 \pm 0{\cdot}000010.$$

[1]) Siehe Fussnote, Seite 99.

Elektrolyse von Natriumhydroxyd gewonnen war. Die ersten sieben Reihen geben an: die Marke, bei der das Quecksilber im Barometer stand, die Temperatur, das entsprechende Volum, dieses Volum auf 0° reduziert, das Volum der mit Eis bedeckten Verbindungsröhren, das Volum der kleinen Verbindungsröhre bei dem Voltameter und die Volumina der Ballons. Die folgenden Reihen geben an: das Gesamtvolum, den Druck, das Gewicht der gemischten Gase und die vermittelst der Formel

$$D_m = \frac{W}{V + v + v' + v''} \cdot \frac{760}{P} \cdot \frac{L}{l} \cdot \frac{G_{45}}{g} \, .$$

für Meereshöhe im 45. Breitengrad berechnete Dichte.

17. Dichte des elektrolytischen Gases. Reduktion der Ergebnisse.

Wendet man nun Boyles Gesetz auf diese Mischung von Gasen an und setzt H, O, M für die drei bezüglichen Dichten und $\frac{1}{2+x}$ für das Verhältnis der sich verbindenden Sauerstoff- und Wasserstoffvolumina, gemessen bei normaler Temperatur und normalem Druck, so hat man

$$\frac{O + (2+x)H}{3+x} = M, \text{ woraus } x = \frac{O + 2H - 3M}{M - H}.$$

Wenn man nach dem kurzen Bericht der Leducschen Versuche in den Comptes Rendus urteilen kann, so war diese Reduktion von ihm verwendet worden. Aber diese Reduktion trägt nicht Rechnung den Abweichungen der Gase vom Boyleschen Gesetz. Wir müssen wissen, welches der Druck eines Sauerstoffvolumens und zweier Wasserstoffvolumina wäre, wenn sie gemischt drei Volumina einnähmen. Bis direkte Bestimmungen gemacht sind, müssen wir es aus den Volum- und Druckbeobachtungen der getrennten Gase bei verschiedenen Drucken berechnen. Da solche Beobachtungen durch die Gleichung von van der Waals nur mit geringer Genauigkeit dargestellt werden, so darf man nicht mehr hoffen, als dass eine darauf gegründete Reduktion einstweilen nur als Annäherung dienen kann. Schreibt man grosse Buchstaben für Sauerstoff und kleine für Wasserstoff, so hat man

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = C$$

und

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = c.$$

Setzen wir das ursprüngliche Volum und den ursprünglichen Druck als Einheit, so erhalten wir

$$1 + A - B - AB = C,$$
$$\text{und } 1 + a - b - ab = c.$$

Sind die Gase gemischt, so ist es klar, dass die Konstanten B und b in beide Gleichungen eingehen; ob das gleiche mit A der Fall ist und wie, ist ungewiss. Nehmen wir zuerst an, dass es nicht der Fall wäre; wenn

$V = 3$ und
$v = \frac{3}{2}$, so haben wir annähernd
$P = \frac{1}{3}$ und
$p = \frac{2}{3}$.

Wir können daher schreiben

$$\left(P + \frac{A}{9}\right)(3 - B - 2b) = C \text{ und}$$

$$\left(p + \frac{4a}{9}\right)\left(\frac{3}{2} - b - \frac{B}{2}\right) = c.$$

Unter Vernachlässigung der Konstantenprodukte erhalten wir

$$P = \tfrac{1}{3} + \tfrac{2}{9}(A - B + b) \text{ und}$$
$$p = \tfrac{2}{3} + \tfrac{2}{9}(a - b + B).$$

Die Summe ergiebt den Druck der Mischung, unter der Annahme, dass der Sauerstoff und der Wasserstoff ursprünglich bei gleichmässigem Druck gemessen und dann ohne Veränderung ihres gemeinschaftlichen Volumes gemischt waren; daher

$$P + p = 1 + \tfrac{2}{9}(A + a).$$

Dies trifft nur zu, wenn das zwischen den ungleichen Molekeln keine gegenseitige Anziehung wirkt. Bestehen solche Anziehungen und folgen sie dem Gesetz $f = \frac{Mm}{d^2}$, so können wir ihnen Rechnung tragen, wenn wir schreiben

$$\left(P + \frac{A}{8}\right)(3 - B - 2b) = C \text{ und}$$

$$\left(p + \frac{4a}{9} + \frac{A}{72}\right)\left(\frac{3}{2} - b - \frac{B}{2}\right) = c.$$

Reduziert man wie vorher, so erhält man

$$P + p = 1 + \tfrac{7}{36}A + \tfrac{2}{9}a.$$

Der Wert von A scheint von der Temperatur abzuhängen, so dass er aus den Druck- und Volumbeobachtungen bei 0° bestimmt werden muss. Die Versuche von Amagat[1]) dienen zur Bestimmung von A und a. Sarrau[2]) hat die ersten Reihen untersucht, doch mit einiger

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (5) **22**, 353.

[2]) Compt. rend. **94**, 844.

Abänderung der van der Waalsschen Formel. Reduziert man die von Sarrau berechneten Konstanten auf die, welche man vermittelst der unveränderten Gleichung erhalten würde, so hat man

$$A = 0{\cdot}0020$$
$$a = 0{\cdot}0002.$$

Wie Sarrau bemerkt, ist jedoch der Beweis, dass a eine merkliche Grösse hat, ungenügend.

Aus Amagats späteren Beobachtungsreihen [1]) lässt sich, wie Professor William Harkness mir versichert hat, kein Wert für A berechnen, der den Bestimmungen bei allen Drucken genügt. Dass van der Waals' Gleichung einer Abänderung bedarf, ist durch die mehr oder minder erfolgreichen Versuche von Clausius, Sarrau und Amagat erwiesen. Doch genügt sie wohl für unsern Zweck, vorausgesetzt, dass wir ihre Konstanten aus Beobachtungen berechnen, deren Drucke von denen, auf die wir sie anwenden wollen, nicht weit abliegen. Berechnen wir A und a aus verschiedenen Zusammenstellungen von Beobachtungen bei drei verschiedenen Drucken, so erhalten wir folgende Werte:

Werte von A und a aus Amagats Versuchen.

Bei der Berechnung verwandte Drucke in Atmosphären			Werte von A
1	100	150	0·002284
1	100	200	0·002174
1	100	250	0·002127
1	150	250	0·002022
1	150	300	0·002006
			Werte von a
1	100	200	— 0·000035
1	100	300	+ 0·000016
1	200	400	0·000167

Nur die positive oder die numerisch kleinere negative Wurzel ist gegeben. Es ist ersichtlich, dass konstante Werte wie A und a den Beobachtungen nicht Genüge leisten; wir können daher nichts besseres thun, als mit Sarrau annehmen, dass

$$A = 0{\cdot}0020$$
$$\text{und } a = 0{\cdot}0000$$

ist. Setzen wir diese Werte in den Ausdruck für den Druck der Mischung von zwei Volumina Wasserstoff und einem Volum Sauerstoff ein, die zusammen drei Volumina einnehmen, so haben wir

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (5) **29**, 68.

$$P + p = 1{\cdot}000389.$$

Wir können daher in Bezug auf die Abweichung der gemischten Gase von der nach Boyles Gesetz berechneten Dichte eine Korrektion anwenden, wenn wir die beobachtete Dichte mit dem Faktor 1·000389 multiplizieren; wir finden so

$$x = \frac{O + 2H - 3{\cdot}001167\,M}{1{\cdot}000389\,M - H}.$$

Benutzen wir die Werte

$$O = 1{\cdot}42900\,\mathrm{g},$$
$$H = 0{\cdot}089873\,\mathrm{g},$$
$$M = 0{\cdot}535510\,\mathrm{g},$$

so finden wir das Verhältnis der Wasserstoff- und Sauerstoffvolume in der Mischung, deren Dichte bestimmt war:

Verhältnis in der Mischung: 2·00357.

Subtrahiert man hiervon den vermittelst der Analyse gefundenen Überschuss an Wasserstoff, so erhält man das Verhältnis der sich verbindenden Volume:

Verhältnis der sich verbindenden Volume: 2·00269.

IV. Teil:

Synthese des Wassers aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff.

(Mit 8 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Auf den folgenden Seiten sind einige Versuche beschrieben, in denen eine Wasserstoffmenge, während sie von Palladium absorbiert war, und eine Sauerstoffmenge in einem Ballon gewogen und beide dann verbunden wurden. Das entstandene Wasser wurde gleichfalls gewogen.

Die beiden Gase wurden an zwei Platinausflussröhrchen zusammengebracht, die sich in einem kleinen Glasapparat befanden, der entleert gewogen worden war, und in dem sie sich verbanden. Sobald die Verbrennung beendet war, wurde das in diesem Verbrennungsapparat und in den Verbindungsröhren rückständige Gas vermittelst einer Töpler-Lupftpumpe daraus entfernt, gemessen und analysiert. Die Verbrennungsröhre, der Ballon, in dem sich der Sauerstoff befand, und die Palladiumröhre wurden wieder gewogen. Von den abgegebenen Sauer-

stoff- und Wasserstoffmengen wurden die in der Analyse gefundenen Gasmengen abgezogen; der Rest hatte sich in dem Verbrennungsapparat verbunden, und daraus ergab sich das Atomgewicht des Sauerstoffes. Die entstandene Wassermenge wurde durch die Gewichtszunahme des Verbrennungsapparates bestimmt; teilte man sie durch die Menge des verbrauchten Wasserstoffes, so kannte man das Molekulargewicht des Wassers und hatte so einen zweiten Wert für das Atomgewicht des Sauerstoffes.

Das bei den meisten Versuchen verbrauchte Wasserstoffvolum betrug 42 oder 43 Liter; die entstandene Wassermenge war bei allen Versuchen gegen 34 g; es wurden 12 erfolgreiche Versuche angestellt. Die unverbrannt gebliebene Gasmenge, die im Eudiometer gemessen wurde, schwankte vom 600—10000 Teil der ganzen bezüglichen Mengen.

2. Darstellung und Wägung des Sauerstoffs.

Der bei allen Versuchen dieser Reihe verwandte Sauerstoff war durch Erhitzen von Kaliumchlorat dargestellt worden. Der Apparat dazu ist in Fig. 7, S. 90, gezeichnet; die Handhabung war genau dieselbe wie bei den anderen Versuchen. In der That wurde häufig dieselbe Menge Sauerstoff für eine Dichtebestimmung und eine Wassersynthese benutzt. Nachdem die Röhre mit dem Chlorat und der ganze Apparat mit seinen Verbindungsröhren entleert worden war, wurde das Chlorat erhitzt, bis der Sauerstoff abgegeben wurde, sodann wurde es abgekühlt und der Apparat wieder entleert. Das Gas ging durch 3 Röhren von je 1 m Länge und $2^1/_2$ cm Durchmesser; die erste war mit Kügelchen gefüllt, die mit einer starken Kaliumhydroxydlösung angefeuchtet waren, die zweite mit Kügelchen und Schwefelsäure und die dritte mit Phosphorpentoxyd und Glaswolle derart, dass sich über dem Oxyd kein Kanal bilden konnte. Durch einen Regulierhahn wurde der Druck in dem ersten Teil des Apparates ungefähr auf Atmosphärendruck gehalten.

Es war bequemer, bei der Verbrennung Sauerstoff aus zwei Ballons zu verwenden; diese waren zur selben Zeit gemeinsam gefüllt worden.

3. Synthese des Wassers. Wage und Apparat zur Wechselwägung.

Alle Wägungen dieser Reihe wurden mit der auf S. 99 erwähnten und in Fig. 10 S. 101 gezeichneten Beckerschen Wage vorgenommen, die eine Belastungsfähigkeit von 1200 g hatte. Sie wurde auf den Behälter, Fig. 16 S. 111, gestellt und mit dem Apparat zur Wägung vermittelst Umwechselns versehen, der in den Fig. 16—17 dargestellt ist.

Zu jener Zeit waren zwar einige geringfügige Einzelheiten nicht genau so, wie die Zeichnung sie darstellt, der Vorgang der Wägung wurde jedoch so ausgeführt, wie mit dem gegenwärtigen Apparat.

4. Synthese des Wassers.

Handhabung der das Palladium enthaltenden Röhre.

Dieses waren die ersten Versuche, bei denen grosse Mengen Wasserstoff, während sie von Palladium absorbiert waren, gewogen wurden; allmählich wurden einige Veränderungen mit dem Apparat vorgenommen. So weit ich sehen kann, machten diese kleinen Änderungen den Vorgang nur kürzer und bequemer, ohne die Genauigkeit der Ergebnisse zu beeinflussen. Da die Ansichten über diesen Punkt jedoch verschieden sein können, so ist es wohl besser, die drei Formen, in denen die Palladiumröhre nacheinander gebraucht wurde, zu beschreiben.

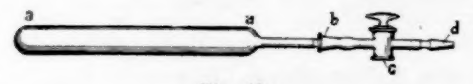


Fig. 33.
Palladiumröhre; erste Form.

Bei den Versuchen 1 und 2 befand sich das Palladium in zwei getrennten Hartglasröhren, Fig. 33. An jede derselben war vermittelst eines geschliffenen Verbindungsstückes und Paraffins ein Hahn aus gewöhnlichem Glas angebracht. Ein Hahn aus Hartglas kann nicht gemacht werden. Die Handhabung dieser Röhre wäre ausserordentlich einfach gewesen, wenn ein Hahn etwas mehr wäre, als eine Einrichtung zur Verminderung eines Gasstromes durch eine Röhre. Der Genauigkeit halber und zur Vermeidung grosser konstanter Fehler muss jedoch beim Experimentieren mit einem so leichten Gase wie Wasserstoff jede Undichtigkeit möglichst ausgeschlossen werden. Der einzige Nutzen dieser Hähne war, dass sie während der Bereitung der Röhre zu einer neuen Füllung mit Wasserstoff den Zutritt einer beträchtlichen Luftmenge verhinderten.

An die Röhre aus nicht schmelzbarem Glas *a a* wurde daher vermittelst eines geschliffenen Verbindungsstückes der Hahn *c* angebracht, der in ein zweites geschliffenes Verbindungsstück endete. Sollte die Röhre mit Wasserstoff gefüllt werden, so wurde an dieses zweite Verbindungsstück *d* vermittelst eines weiteren geschliffenen Stückes und Paraffins eine Verbindungsröhre angebracht und diese an die Wasserstoffquelle angeschmolzen. Die Verbindungsröhren wurden durch wiederholte Entleerung von Luft befreit. Der Hahn *c* wurde dann ge-

öffnet, das Palladium erhitzt und die Entleerung fortgesetzt. Nachdem das Palladium abgekühlt war, wurde bis zur Sättigung Wasserstoff zugeführt. Bei diesen beiden Versuchen wurde aller etwaiger Stickstoff, der den Wasserstoff hätte begleiten können, dadurch entfernt, oder wenigstens zu entfernen versucht, dass die Röhre nach beendeter Wasserstoffzufuhr mehrmals entleert wurde.



Fig. 34.
Gegen Undichtigkeit des Hahns geschützte Palladiumröhre.

Der Druck in der Röhre war nach der Beschickung mit Wasserstoff etwas grösser als Atmosphärendruck. Es war daher bei geschlossenem Hahn für den Augenblick, der nötig war, um das Glied, das die Palladiumröhre mit der Wasserstoffquelle verband, zu entfernen und es durch das vorher bereitete Glied *fl*, Fig. 34, zu ersetzen, keine Undichtigkeit zu befürchten. Die Röhre *g* wurde dann mit der Luftpumpe verbunden und der Raum zwischen dem Hahn und der schmelzbaren Metallplatte *h* wiederholt entleert und mit Wasserstoff gefüllt. Nachdem er zum letztenmal entleert worden war, wurde die Verbindung mit der Pumpe bei *g* zugeschmolzen.

Der Raum zwischen dem Metallpfropfen *h* und der Spitze *l* war entleert worden, ehe *l* geschlossen wurde. Der Apparat enthielt daher kein Gas ausser Wasserstoff.

Das Volum der beiden Röhren wurde dann durch eine gemeinsame hydrostatische Wägung bestimmt. Von denselben beiden Glassorten wurde ein Gegengewicht von annähernd gleichem Volum und Gewicht hergestellt.

Die das Palladium enthaltenden Hartglasröhren wurden so gelinde erhitzt, dass augenscheinlich keine Volumänderung zu befürchten war; es war daher unnötig, nach der Austreibung des Gases ihr Volum durch eine zweite hydrostatische Wägung zu bestimmen.

Da einige Röhren von genügender Grösse, um alles Palladium aufzunehmen, angeschafft waren, so beschloss man, diese zu verwenden, obgleich sie aus weichem Glas waren.

Eine solche Röhre hatte die in Fig. 35 gezeichnete Form. Jetzt konnte man nicht mit Sicherheit annehmen, dass durch das Erhitzen zur Austreibung des Wasserstoffes keine Volumänderung hervorgerufen werden würde. Es wurde daher bei *e* eine Marke eingeätzt. Nach der Volumbestimmung der ganzen Röhre vermittelst hydrostatischer Wägung

wurde das Volum unterhalb dieser Marke auch noch bestimmt. Nachdem das Gas ausgetrieben worden war, wurde durch Eintauchen bis zu dieser Marke der etwaige Volumwechsel ermittelt. Der Hahn wurde



Fig. 35.
Palladiumröhre; zweite Form.

während des Versuches also nicht nass. Die Wirkung des Eintauchens des Hahnes während der Vorbereitung der Röhre zur Neubeschickung mit Wasserstoff wurde dadurch eliminiert, dass man genügend lange wartete, ehe die Wägung vorgenommen wurde.

Durch den Gebrauch des weichen Glases war ein wichtiger Vorteil erreicht. Dadurch, dass man die Spitze *m* der Röhre abbrach, war es jetzt möglich, nach beendeter Absorption den Wasserstoffstrom noch fortzusetzen, um allen etwaigen Stickstoff, der den Wasserstoff begleitet und sich in der Röhre angesammelt haben konnte, zu entfernen. Nachdem dieses durch einen drei oder vier Stunden währenden Strom bewirkt worden war, wurde die Spitze zugeschmolzen und die Röhre in derselben Weise wie zuvor zur Wägung bereit gemacht.

Eine Schwierigkeit war jedoch geblieben. Der Hahn musste bei jedem Versuche wenigstens während einer hydrostatischen Wägung untergetaucht werden, und dieses machte eine Unterbrechung von einem Tag oder zwei Tagen nötig, da man sicher sein musste, dass der Zustand der Einschmierung wieder konstant geworden war. Es wurde daher ein dritter Apparat konstruiert, bei dem kein Hahn verwendet wurde. Diese Form wurde danach immer benutzt. Sie ist in den Fig. 25, 26 u. 27 dargestellt und ihre Handhabung zur Genüge beschrieben worden.

5. Synthese des Wassers. Apparat zur Darstellung und Wägung von Wasser.

Fig. 36 zeigt den Apparat, in dem die Gase sich vereinigten und das entstandene Wasser gewogen wurde. Bei *a* befinden sich zwei Platinröhrchen, durch die das Gas in den Verbrennungsraum strömt. Bei *bb* sind zwei mit Phosphorpentoxyd, das durch Asbestrollen festgehalten wird, gefüllte Röhren gezeichnet. Bei *cc* finden sich geschliffene Verbindungsstücke, die in entsprechende Glieder passen, vermittelst deren der Apparat mit den Wasserstoff- und Sauerstoffquellen verbunden werden kann. Diese Röhren sind bei *d* und *e* zugeschmolzen und sind da, wo sie später abgebrochen werden sollen, eingefeilt. Die

Drähte *ff* bewirken die Entzündung des Ausflussröhrchens für Wasserstoff oder Sauerstoff, je nachdem der Fall liegt. Die Enden des Apparates tragen Haken, zur Erleichterung der hydrostatischen Wägung, durch die sein Volum bestimmt wird. Der ganze Apparat wurde bis auf ein Zehntausendstel Atmosphäre entleert und bei *g* von der Pumpe abgeschmolzen.

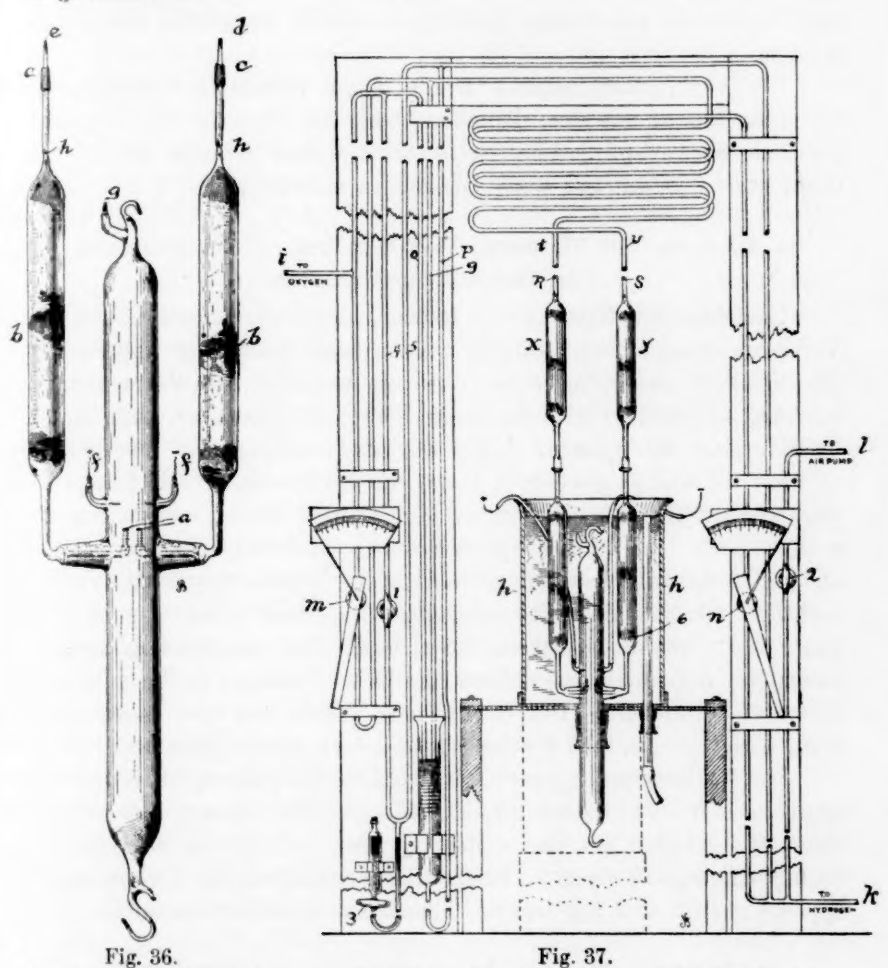


Fig. 36.
Apparat zur Darstellung und Wägung von Wasser.

Fig. 37.
Handhabe zur Vereinigung von Sauerstoff und Wasterstoff.

Danach wurde ein Gegengewicht von passendem Gewicht und Volum hergestellt. Da der Apparat für jeden Versuch mit neuen Trockenröhren versehen werden musste, so musste auch jedesmal ein

neues Gegengewicht gemacht werden. Um dieses zu vereinfachen, wurde eine Reihe von Volumina von 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2 und 1 ccm hergestellt und jedes einzelne Volum bestimmt. Dann wurde eine Reihe von Röhren, die alle annähernd das gleiche Volum und ein Gewicht von 50, 60, 65, 70, 75 und 80 g hatten, gemacht und ihre Volume bestimmt. Hiermit konnte ein Gegengewicht von gegebenem Volum und annähernd gegebenem Gewicht in einem Augenblick hergestellt werden.

Der Verbrennungsapparat wurde dann vermittelst Umwechselns gewogen, wie es mit dem Palladium und den Ballons mit Sauerstoff gemacht worden war. Für ein so kleines und leichtes Objekt wie dieses waren jedoch nur wenig Wägungen erforderlich.

6. Synthese des Wassers. Verfahren beim Zusammensetzen des Verbrennungsapparates.

Nachdem das Gewicht der Ballons, der Palladiumröhre und des Verbrennungsapparates bestimmt worden war, wurde der Apparat für eine Synthese zusammengesetzt. Zunächst wurde an dem Verbrennungsapparat, während er sich in einer Röhre, die trockene Luft abgab, befand, eine der Spitzen, *d*, Fig. 36, abgebrochen. Die geschliffenen Glieder, die auf *cc* passten, bildeten die Enden zweier mit Phosphorpentoxyd gefüllter Trockenröhren. Eine dieser Röhren wurde nun an *c* angebracht. Die andere Spitze *e* wurde dann abgebrochen und die andere Trockenröhre auch angebracht; beide Verbindungsstücke wurden natürlich mit Paraffin dicht gemacht. Der Zweck dieser Röhren war, den Eintritt von Feuchtigkeit, die sich während des beim Zusammensetzen des Apparates notwendigen Glasblasens bildete, in die gewogene Röhre zu verhindern. Die Handhabung hätte, wie man wohl sehen wird, einfacher gemacht werden können, doch nicht sorgsamer.

Der Verbrennungsapparat mit den Phosphorpentoxydröhren wurde dann in den Kondensator *hh*, Fig. 37, gestellt. Dieser bestand aus einem Glascylinder mit einem Messingboden, in dem sich zwei röhrenförmige Öffnungen befanden. In eine derselben wurde der Verbrennungsapparat gestellt und ein Gummischlauch zur Dichtung verwandt.

7. Synthese des Wassers. Vorrichtung zur Regulierung der Verbrennung.

Der Kondensator mit seinem Inhalt wurde darauf in den in Fig. 37 gezeichneten Apparat gestellt. Bei *i* und *k* sind die Röhren zur Einführung von Sauerstoff und Wasserstoff; *l* führt zur Töpler-Pumpe.

Die Hähne *m* und *n* dienen zur Regulierung der Gaszufuhr zu dem Verbrennungsraume. Die Röhren *o* und *p*, die direkt mit den Röhren *i* und *k* verbunden sind, zeigen den Druck des Sauerstoffes und Wasserstoffes an ihren Quellen. Die zwischen dem Hahn *m* und dem Verbrennungsraum eingeschaltete Röhre *g* zeigt den Gasdruck in letzterem. Die Enden *r* und *s* wurden an die etwas biegsamen Verbindungen *t* und *u* angeschmolzen. Wie schon vorhin gesagt wurde, verhinderten die Trockenröhren *x* und *y*, dass das hierbei sich bildende Wasser in die gewogenen Röhren eintrat.

Die den Sauerstoff enthaltenden Ballons wurden dann in die entsprechenden geschliffenen Verbindungsstücke eingepasst und diese an die zu der Röhre *i* führenden Arme, Fig. 38, angeschmolzen. Die Spitze der Palladiumröhre wurde abgebrochen, ein Verbindungsglied angebracht und dieses an die Röhre *k* geschmolzen.

Die fünf Hähne *m*, *n*, 1, 2, 3 wurden geöffnet und der Apparat bis auf $^1/_{10000}$ entleert, sodann die Pumpe durch Schliessen des Hahnes 2 abgeschlossen. Darauf wurden bei offenem Hahn 3 die Röhren 4, 5 mit Quecksilber gefüllt und dadurch jede Verbindung zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffseiten des Apparates unterbrochen. Danach wurden die Hähne 1 und 3 geschlossen, um jede Störung des Quecksilbermeniskus in diesen Röhren zu verhindern. Die Hähne *m* und *n* wurden ebenfalls geschlossen und der Hahn von einem der Sauerstoffballons geöffnet, worauf das Manometer *o* den Druck des darin befindlichen Sauerstoffes anzeigte; der andere Ballon wurde auch geöffnet. Sodann wurde der Metallstopfen geschmolzen und das Manometer *p* zeigte den Druck des vom Palladium stammenden Wasserstoffes.

Weiterhin wurde der Hahn *m* geöffnet, so dass etwa eine halbe Atmosphäre Sauerstoff in den Apparat trat, und dann wieder geschlossen. Zwischen den Spitzen *ff* wurden Funken übergeleitet und der Hahn *n* vorsichtig aufgemacht. Wasserstoff trat hinzu, vermischte sich mit dem bereits den Apparat füllenden Sauerstoff, und die Mischung erreichte bald die Ausflussröhrchen; sie entzündete sich und brannte für einen Augenblick in dem Asbest bei 6. Bald brannte das Gas ruhig an einem der Ausflussröhrchen; nun wurde das Palladium erhitzt, und der Druck des vom Palladium kommenden Gases wurde vermittelst des Manometers beobachtet. Die Hähne *m* und *n* wurden nach den Anzeigen der andern Manometer und nach der Flamme geregelt. Der Verbrennungsraum wurde durch Erneuerung des ihn umgebenden Wassers kühl gehalten.

Die Verbrennung von reinem Wasserstoff in reinem Sauerstoff ist

ein sehr interessantes Phänomen. Da es bequem war, ein sichtbares Anzeichen für die Regelung der Gaszufuhr zu haben, so richtete ich es gewöhnlich so ein, dass an einem oder dem andern Platinröhrchen ein lebhaftes Glühen entstand. In diesem Falle war nichts weiter zu sehen, falls nicht in einem Augenblick die Hitze genügend war, um etwas von einem der zum Entzünden der Gase benutzten Drähte zu verflüchtigen. Oft hörte jedoch, wenn der Strom schneller gemacht

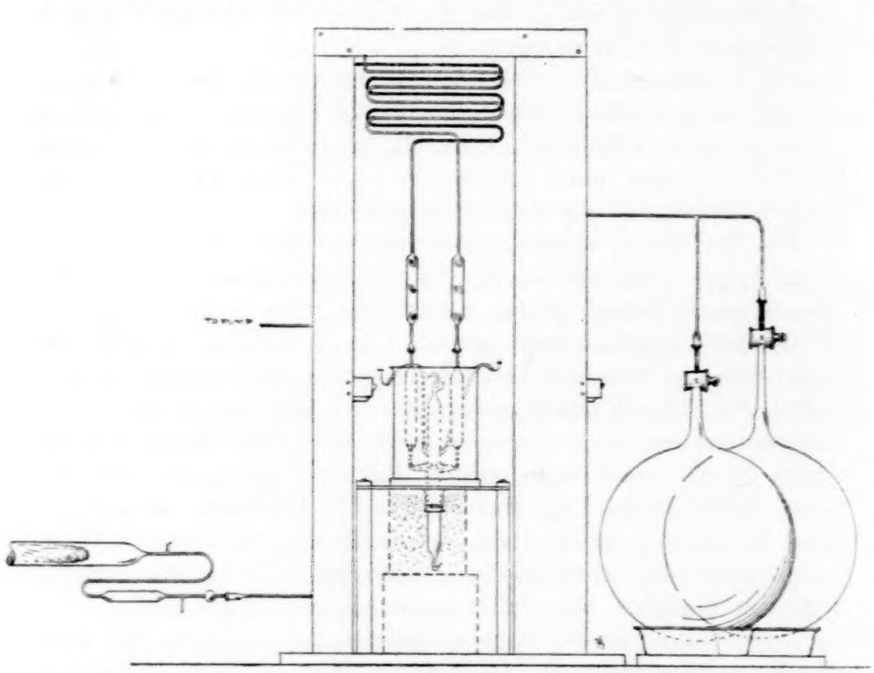


Fig. 38.
Apparat in Verbindung mit den Ballons und der Palladiumröhre; Rückansicht.

wurde, das Glühen des Platinröhrchens auf, und dann erschien eine kleine, spitze Flamme, die jedoch nur bei sorgfältigem Abschluss jedes andern Lichtes zu sehen war. Doch die Gefahr und folglich auch Angst, die das Erscheinen dieser Flamme begleitete, verhinderte eine genaue und glaubwürdige Beobachtung. Die Gefahr war dem Umstand zuzuschreiben, dass der Druck des Wasserstoffes, wenn die Flamme durch irgend einen kleinen Fehler in der Einstellung der Hähne für die Gaszufuhr ausgelöscht worden wäre, noch ehe es möglich gewesen wäre, eine Neueinstellung vorzunehmen, so angewachsen wäre, dass der Wasserstoff durch das Quecksilber hindurchgegangen wäre, wie es ein-

mal geschah, als der Sicherheitsdruck zwei Atmosphären und der Arbeitsdruck nur eine halbe Atmosphäre betrug.

8. Synthese des Wassers. Die Verbrennung.

Die Verbindung von 42 Liter Wasserstoff mit 21 Liter Sauerstoff dauerte etwa $1^1/_2$ Stunden. Wenn der Druck des Sauerstoffs sehr klein wurde, war grosse Sorgfalt nötig, um die Verbrennung noch zu unterhalten. Ich habe sie einmal weitergeführt, bis der Druck des Sauerstoffs und Wasserdampfes zusammen nur 8 cm Quecksilber betrug. Ein Versuch, dies zu wiederholen, missglückte.

Nachdem die Verbrennung beendet war, wurden die Hähne *m* und *n* geschlossen, die Palladiumröhre bei dem Punkte *h*, Fig. 34, zugeschmolzen und die Hähne der den Sauerstoff enthaltenden Ballons geschlossen. In den Versuchen 10, 11 und 12 wurden die Ballons in gleicher Weise wie die Palladiumröhren geschlossen.

Der untere Teil des Verbrennungsraumes wurde dann in eine Kältemischung getaucht. Sobald das Wasser, das sich gebildet hatte, gefroren und so weit als möglich abgekühlt war, wurden die Hähne des Apparates geöffnet, das Quecksilber aus den Röhren 4 und 5 entfernt und die Töpler-Pumpe dazu verwendet, das im Apparate und den Verbindungsröhren rückständige Gas nach einem Eudiometer zu überführen. Da der Dampfdruck des Wassers bei -18^0 nur 1·1 mm ist, so konnte eine genügend vollständige Entleerung bewerkstelligt werden. Die Phosphorpentoxydröhren zeigten während der halben Stunde, in der sie gebraucht wurden, keine schädliche Verflüssigung.

Nach beendeter Entleerung wurde der Verbrennungsapparat bei *h* und *h*, Fig. 36, zugeschmolzen. Die von den verschiedenen Teilen des Apparates abgeschmolzenen Stücke wurden jetzt von dem ihnen anhaftenden Wachs oder Paraffin gereinigt und die abgebrochenen Spitzen den Teilen, zu denen sie gehörten, beigegeben. Die vier Teile des Apparates wurden dann gewogen.

9. Synthese des Wassers. Wägung des Sauerstoffes nach einer Verbrennung.

Es ist klar, dass die Volumina der gefüllten und der teilweise entleerten Ballons sich um den Betrag der entsprechenden elastischen Zusammendrückung unterscheiden werden. Bei dem ersten und zweiten Versuch wurde soviel Sauerstoff als möglich aus dem Ballon entfernt; nach dem Versuch wurde der Ballon daher gegen das für den leeren Ballon passende Gegengewicht gewogen und eine Korrektion in Bezug

auf die Volumdifferenz berechnet. Beim dritten bis siebenten Versuch wurde annähernd die Hälfte des Sauerstoffes fortgenommen; der eine der Ballons wurde daher gegen das Gegengewicht für den leeren und der andere gegen das Gegengewicht für den vollen Ballon gewogen und eine Korrektion für die Volumdifferenzen berechnet; diese beiden Korrektionen hoben sich annähernd auf. Bei dem achten und neunten Versuch wurden sowohl die vollen wie die halbleeren Ballons gegen das Gegengewicht für den leeren Ballon gewogen und die Korrektionen berechnet; die Gegengewichte für die gefüllten Ballons waren beschädigt. Bei den letzten drei Versuchen wurden die Ballons zugeschmolzen; sie wurden halbleer gegen die Gegengewichte für die vollen Ballons gewogen und Korrektionen für die Volumdifferenzen berechnet.

10. Synthese des Wassers.
Wägung des Palladiums nach einer Verbrennung.

Das Volum der Palladiumröhre wurde vermittelst hydrostatischer Wägungen bestimmt. In den Fällen, in denen die Röhre mit einem Hahn versehen war, wurde sie bei dieser zweiten hydrostatischen Wägung nur bis zu einer bestimmten Marke eingetaucht. War kein Hahn verwendet, so wurde die Röhre untergetaucht. In allen Fällen wurde das Volum des Teiles, der abgeschmolzen worden war, aus seinem wirklichen und seinem spezifischen Gewicht berechnet.

Aus dem Volumwechsel der Röhre wurde eine Korrektion zu dem beobachteten Gewicht berechnet. Diese Versuche wurden gemacht, ehe das Fläschchensystem zur Abgleichung der Volumina an den entgegengesetzten Wagschalen eingerichtet war.

11. Synthese des Wassers.
Eudiometrische Analyse des unverbunden gebliebenen Rückstandes.

Das nach beendeter Verbrennung aus dem Apparat gepumpte Gas wurde gemessen und analysiert. Nur ein Punkt bedarf der Erwähnung.

Bei einigen Versuchen wurde etwas Kohlendioxyd gefunden. Der Betrag war nicht gross, doch war die Frage über seinen Ursprung wichtig. Stammte es aus Kohlenstoff, der mit dem Wasserstoff zusammen gewogen war, so war der Versuch wertlos. Aller Wahrscheinlichkeit nach kam es jedoch aus dem Asbest, in dem einige Sekunden lang Verbrennung stattfand. Dieser Asbest wurde zur Herstellung der Röhren gebraucht, und es war nicht leicht, ihn durch Glühen staubfrei zu machen, denn meine Probe war nach dem Glühen nicht brauchbar. Um diese Frage zu entscheiden, wurden in einem Verbrennungsapparat

von gleicher Konstruktion etwa 200 oder 300 g Wasser gebildet, ohne jedoch die eingeführten Gase zu wägen. Das entstandene Wasser liess man, sobald es sich gebildet hatte, durch eine am Boden des Apparates angeschmolzene Röhre abfliessen; vor der Berührung mit der Atmosphäre wurde es geschützt. In diesem Fall war kein Asbest verwendet, der Wasserstoff war jedoch derselbe, wie der zu allen Versuchen verwandte.

Zu dem in diesem Versuch dargestellten Wasser wurde Baryumhydroxyd zugesetzt, ohne dass sich eine Spur von Trübung zeigte. Es wurde dann bis auf 5 ccm eingedampft, natürlich unter Abschluss von Kohlendioxyd. Selbst nach dieser Reduzierung zeigte sich keine Trübung. Es ist daher klar, dass der zu diesen Versuchen verwandte Wasserstoff keine Kohlenstoffverbindungen enthielt. Er war in der Qualität genau dem gleich, der bei allen bis dahin gemachten Versuchen benutzt worden war, im selben Apparat hergestellt und mit der gleichen Lösung; der einzige Unterschied war, dass an Stelle des durch die Elektrolyse entfernten Wassers frisches, destilliertes Wasser eingeführt wurde.

Hatte sich nun dieses Kohlendioxyd durch die Oxydation organischer dem Asbest anhaftender Stoffe gebildet, so konnte man annehmen, dass jeder Kubikcentimeter entstandenen Kohlendioxyds einen Kubikcentimeter Sauerstoff bedeutete, der den Ballons entnommen, aber nicht zur Bildung von Wasser verwandt war.

Bei einigen Versuchen wurde auch Stickstoff gefunden. Die Menge war gering. Wenn die Ballons für den Sauerstoff Luft enthielten und entleert mit Sauerstoff gefüllt wurden, so blieb eine gewisse Menge Stickstoff in denselben. Wurden die zum Teil mit Sauerstoff gefüllten Ballons nochmals entleert, so wurde der Stickstoff grösstenteils eliminiert. Da der Betrag des gefundenen Stickstoffes mit der Menge gut übereinstimmte, die man nach dem früheren Inhalt der Ballons und dem Grad der letzten Entleerung wohl erwarten konnte, so nahm man keinen Anstoss, diesen Stickstoff als aus den Sauerstoffballons kommend zu betrachten.

12. Synthese des Wassers. Fehlerquellen.

Bei der Wägung des Wasserstoffes ist bis jetzt keine Quelle für einen merklichen konstanten Fehler aufgefunden worden. Die Grösse der zufälligen Fehler muss sich aus der Übereinstimmung der Versuche ergeben.

Bei der Wägung des Sauerstoffes konnte Undichtigkeit in zwei entgegengesetzten Richtungen wirken. Wenn eine Undichtigkeit eintrat,

ehe die Verbrennung begann, so würde sonst die so verloren gegangene Menge durch die der Verbrennung vorangehende Entleerung vermittelst der Töpler-Pumpe entfernt worden sein, und es würde so scheinen, als wäre sie bei der Verbrennung mit verbraucht. Trat hingegen eine Undichtigkeit ein, während der halbentleerte Ballon zur letzten Wägung sich an der Wage befand, so würde die dem Ballon entnommene Sauerstoffmenge geringer erscheinen, als sie in Wahrheit war. Eine merkliche Undichtigkeit während der Entleerung würde durch das Verhalten der Pumpe während der vorläufigen Entleerung schnell zu entdecken gewesen sein. Wenn das hergestellte Vakuum etwa $^1/_{10000}$ Atmosphäre beträgt, kann eine sehr geringe Undichtigkeit entdeckt werden. Dieses wäre um so sicherer geschehen, da die Pumpe nach der Entleerung und vor der Messung des Vakuums immer 15 Minuten in Ruhe blieb, damit man sich des Druckgleichgewichtes vergewissern konnte. Einmal wurde eine solche Undichtigkeit entdeckt, wonach der Apparat auseinandergenommen und die Ballons nochmals gewogen wurden. Eine Undichkeit während der zweiten Wägung hätte durch den dadurch bewirkten langsamen Gewichtswechsel entdeckt werden müssen. Während keines Versuches der vorliegenden Reihe wurde ein solcher bemerkt. Es muss erwähnt werden, dass bei fünfen meiner Ballons die Hähne so gross waren, dass die Entfernung, die die Luft vom Eintritt bis zum Austritt um den Schlüssel zurücklegen musste, 4 cm betrug. Wenn sie frisch eingeschmiert waren und nur einigemale gedreht wurden, waren sie oft einige Tage hindurch dicht.

Um diese beiden Fehler zu vermeiden, wurden die den Sauerstoff enthaltenden Ballons bei den letzten drei Versuchen ebenso geschlossen wie die Palladiumröhre.

Bei der Gewichtsbestimmung des entstandenen Wassers bestanden, soviel man sehen konnte, zwei Fehlerquellen. Die Platindrähte zum Überleiten des Funkens hätten durch die Hitze gelockert und sodann etwas Wasser oder Luft eingeführt werden können. Andererseits hätte die Töpler-Pumpe bei der Entleerung, wenn sie nicht durch nur teilweises Öffnen des Hahnes geregelt worden wäre, das Gas manchmal so schnell durch die Trockenröhren ziehen können, dass es nicht vollständig getrocknet worden wäre. Wahrscheinlich ist dieses bei einigen Versuchen in ganz geringem Masse der Fall gewesen. An eine Vorrichtung, die dieses leicht und vollständig verhindert hätte, wurde erst gedacht, als die zweite (unvollendete) Versuchsreihe schon begonnen war.

13. Synthese des Wassers. Grad der Vollkommenheit beim Trocknen der Gase durch Phosphorpentoxyd.

In einer Abhandlung, die einige meiner frühesten Versuche über Sauerstoff und Wasserstoff beschreibt, ist gezeigt, dass die von Phosphorpentoxyd zurückgelassene Feuchtigkeitsmenge selbst bei 1000 Liter Gas zu vernachlässigen ist. Meine Versuche bewiesen, dass ein Strom von 3 Litern in der Stunde durch eine richtig gefüllte Röhre von 25 ccm Kapazität absolut getrocknet wurde; ich glaubte daher sicher zu gehen, wenn ich einen Strom von 12 Litern in der Stunde durch eine Röhre gehen liess, die 100 ccm enthielt.

14. Synthese des Wassers. Wird Wasserstoff vom Palladium wasserfrei abgegeben?

Eine Fehlerquelle würde es vorstellen, wenn, wie man glaubte, der vom Palladium abgegebene Wasserstoff von Wasser begleitet wäre. Daraus würde folgen, dass auf irgend eine Weise Sauerstoff zum Palladium Zutritt gefunden hätte, und dass das entstandene Wasser nicht mit dem Stickstoff, der möglicherweise mit dem Wasserstoff hätte eingeführt sein können, entfernt worden wäre. Keiser glaubte durch seine Versuche bewiesen zu haben, dass mit dem Wasserstoff vom Palladium auch Wasser abgegeben wird. Ich stellte fünf Versuche an, die ergaben, dass eine Palladium enthaltende Röhre, die nach meiner Art mit Wasserstoff gefüllt wird, kein Wasser abgiebt. Die 600 g Palladium enthaltende Röhre wurde wie gewöhnlich beschickt und dann mit einer U-Röhre verbunden, die Phosphorpentoxyd enthielt und sorgfältig gegen eine Röhre von ähnlicher Form und gleichem Volum gewogen worden war. Der Wasserstoff wurde mit einer Geschwindigkeit von nicht mehr als 6 Litern in der Stunde durch die Trockenröhre geführt und über Wasser gesammelt, um die Geschwindigkeit zu kontrollieren. Dieses wurde fünfmal wiederholt. Die Trockenröhre zeigte von Tag zu Tag die gewöhnlichen geringen Gewichtsschwankungen, doch nahm das Gewicht nicht zu. Nachdem 100 Liter durch dieselbe gegangen waren, zeigte sie das gleiche Gewicht wie zu Anfang, und die algebraische Summe aller leichten Schwankungen während des ganzen Versuches betrug Null. Es geht daraus hervor, dass Palladium, wenn es so wie in meinen Versuchen mit Wasserstoff beschickt wird, kein Wasser abgiebt.

15. Synthese des Wassers.

Wird von dem benutzten Phosphorpentoxyd Sauerstoff absorbiert?

In die vorliegende Versuchsreihe wäre eine Fehlerquelle eingeführt worden, wenn die benutzten Trockenröhren bei ihrem gewöhnlichen Gebrauch imstande wären, Sauerstoff zu absorbieren. Wäre das der Fall, so würden die Trockenröhren *b*, *b*, Fig. 36, Sauerstoff absorbieren, von dem man annehmen könnte, dass er sich mit Wasserstoff verbunden hätte. Doch war alles zu diesen Versuchen benutzte Pentoxyd untersucht worden, ob es hierzu geeignet wäre.

Eine mit dem Pentoxyd gefüllte Trockenröhre *ab*, Fig. 39, wurde an den kurzen Arm eines Syphonbarometers geschmolzen, das, wie man sieht, auf der Seite liegt. Bei *c* wurde reiner, trockener Sauerstoff eingeführt, der bei *d* wieder entwich, und diese beiden Röhren wurden,

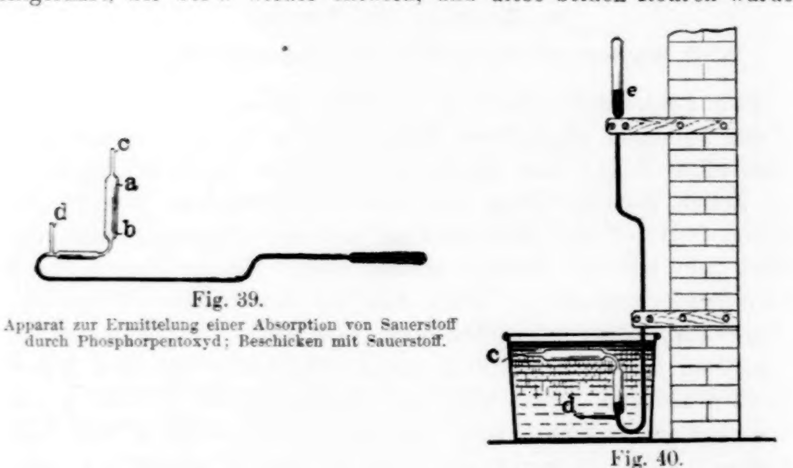


Fig. 39.
Apparat zur Ermittelung einer Absorption von Sauerstoff durch Phosphorpentoxyd; Beschicken mit Sauerstoff.

Fig. 40.
Apparat zur Ermittelung einer Absorption von Sauerstoff durch Phosphorpentoxyd; zum Versuch aufgestellt.

während der Strom im Gange war, zugeschmolzen. Das Barometer wurde dann aufgerichtet und recht sicher an einer Wand befestigt, so dass es Monate lang ungestört bleiben konnte. Die Trockenröhre wurde in ein Gefäss mit Wasser getaucht, um so die Temperatur des Gases ermitteln zu können; ein in Fünfzigstelgrade geteiltes Thermometer wurde in das Wasser gebracht, und zwei andere Thermometer gaben die Temperatur der Quecksilbersäule an. Der Apparat wurde im Kellergeschoss in einem Zimmer von ziemlich konstanter Temperatur angebracht. Sobald er aufgestellt war, wurden bis zum Eintritt des Gleichgewichts Ablesungen vorgenommen, wonach eine gespaltene Röhre so angebracht wurde, dass ihr unteres Ende den oberen Quecksilbermeniskus

bei *e*, Fig. 40, berührte. Nachdem die Ablesung mehrmals geprüft worden war, dadurch, dass man das Wasser erwärmte oder abkühlte, bis das Quecksilber wieder die Marke erreichte, kannte man den Druck des eingeschlossenen Sauerstoffs.

Die gleichen Beobachtungen wurden dann nach etwa zehn Tagen wiederholt; wurde keine Druckverminderung bemerkt, so wurde der Versuch fünfzig oder hundert Tage lang fortgesetzt, worauf die Schlussablesung gemacht wurde. Um die Druckanzeigen auf das Gewicht zu reduzieren, musste man in einem dieser Versuche das annähernde Volum des Sauerstoffs und die ungefähre Höhe der Quecksilbersäule kennen. Das erstere schätzte man nach der Kapazität der Röhre, was für eine Differentialbeobachtung genügt. Die Höhe des Quecksilbers wurde mit einem hölzernen Meterstab gemessen. Korrigiert man die beobachteten Drucke in Bezug auf die Temperatur der Quecksilbersäule, so erhält man die nachstehenden Ergebnisse:

	Temperatur des Sauerstoffs	Druck	Gewicht
17. Oktober	18·06°	842·10 mm	0·1485 g
27. „	18·20	841·97	0·1484
25. Dezember	18·15	842·02	0·1484
27. „	18·16	842·03	0·1484

Bei dieser Probe war daher unter den Bedingungen, unter denen die Röhren benutzt wurden, keine merkliche Absorption von Sauerstoff durch niedere Phosphoroxyde zu befürchten.

Die geübte Vorsicht ist jedoch keineswegs unnötig, wie ein etwas beunruhigender Zwischenfall zeigte.

Das Ergebnis ist von Interesse, da es Regnaults Meinung, dass Sauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen Quecksilber nicht angreift[1]), bestätigt. Mitunter wird ihm die entgegengesetzte Meinung zugeschrieben. Meine Beobachtungen, die sich über einige Monate erstreckten, stimmen mit seiner Ansicht vollkommen überein.

16. Synthese des Wassers. Versuchsdaten.

Die beiden folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse. In der ersten Tabelle sind gegeben: das nach der Verbrennung ausgepumpte Gasvolum mit seiner Zusammensetzung; das Gewicht des Wasserstoffs; die Gewichte des gefundenen Sauerstoffs, des Stickstoffs und des dem Kohlendioxyd äquivalenten Sauerstoffs, alle vereinigt in der letzten Reihe in einem Werte.

[1]) Mémoires de l'Academie **26**, 237.

Die zweite Tabelle giebt die Gewichte des den beiden Quellen entnommenen Wasserstoffs und Sauerstoffs durch einfache Differenz der Mittel aller Wägungen. Dann folgen die Korrektionen in Bezug auf die Volumdifferenz bei den beiden Wägungen und in Bezug auf die in der eudiometrischen Analyse gefundenen Rückstände; danach sind die Mengen gegeben, die sich thatsächlich verbunden haben, mit ihrem Verhältnis, und das Gewicht des entstandenen Wassers mit dem Verhältnis dieser Menge zu dem dabei verbrauchten Wasserstoff.

Tabelle 1.

	Rückstand ccm	Wasserstoff ccm	Stickstoff ccm	Sauerstoff ccm	Kohlendioxyd ccm	Gewicht des Wasserstoffs mg	Gewicht des Sauerstoffs mg
1	28·71	20·3	0·3	8·1	0·0	1·8	12·3
2	10·69	4·2	0·0	6·5	0·0	0·4	9·2
3	12·68	6·7	0·0	6·0	0·0	0·6	8·4
4	32·10	23·7	0·2	7·0	1·2	2·1	11·8
5	13·65	10·7	0·0	2·2	0·8	1·0	4·1
6	107·93	75·2	1·7	30·9	0·1	6·7	46·3
7	3·40	2·0	0·0	1·2	0·2	0·2	2·0
8	14·80	6·4	0·0	8·3	0·1	0·6	11·9
9	73·75	59·7	0·3	13·4	0·3	5·3	19·5
10	119·94	57·1	0·9	61·7	0·2	5·1	88·9
11	12·79	5·1	0·5	7·0	0·2	0·5	10·9
12	37·78	13·3	0·8	23·7	0·0	1·2	34·6

Tabelle 2.

	Entnommener Wasserstoff	Luftkorrektion	Rückstand	Verbrauchter Wasserstoff	Entnommener Sauerstoff	Luftkorrektion	Rücks	Verbrauchter Sauerstoff	Verhältnis	Gebildetes Wasser	Verhältnis
1	3·2661	+ 0·0002	—0·0018	3·2645	25·9307	— 0·0008	—0·0123	25·9176	15·878	29·1788	17·877
2	3·2562	+ 0·0001	—0·0004	3·2559	25·8631	— 0·0008	—0·0092	25·8531	15·881	29·1052	17·878
3	3·8199	0·0000	—0·0006	3·8193	30·3276	+ 0·0018	—0·0084	30·3210	15·878	34·1389	17·873
4	3·8471	0·0000	—0·0021	3·8450	30·5414	— 0·0002	—0·0118	30·5294	15·880	App. zerbrochen	
5	3·8392	0·0000	—0·0010	3·8382	30·4723	+ 0·0018	—0·0041	30·4700	15·877	34·3151	17·881
6	3·8538	+ 0·0052	—0·0067	3·8523	30·0262	+ 0·0019	—0·0463	30·5818	15·877	34·4327	17·876
7	3·8294	+ 0·0005	—0·0002	3·8297	30·4036	— 0·0003	—0·0020	30·4013	15·877	34·2284	17·875
8	3·8291	+ 0·0001	—0·0006	3·8286	30·4161	— 0·0076	—0·0119	30·3966	15·878	34·2261	17·879
9	3·8271	+ 0·0007	—0.0053	3·8225	30·3769	— 0·0077	—0·0195	30·3497	15·879	34·1742	17·881
10	3·8246	+ 0·0025	—0·0051	3·8220	30·4225	+ 0·0093	—0·0889	30·3479	15·881	34·1743	17·883
11	3·7622	+ 0·0020	—0·0005	3·7637	29·8884	+ 0·0090	—0·0109	29·8865	15·881	33·6540	17·883
12	3·8207	+ 0·0016	—0·0012	3·8211	30·3683	+ 0·0092	—0·0346	30·3429	15·882	34·1559	17·878

Die mittleren Werte für das Atomgewicht von Sauerstoff sind:

aus dem Verhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff 15·8792 und
aus dem Verhältnis von Wasserstoff und Wasser 15·8785.

Wird nun in den angewandten Verfahren keine wichtige Fehlerquelle

entdeckt, so ist das Atomgewicht des Sauerstoffs auf Wasserstoff als Einheit bezogen sehr nahe genau

$$O = 15{\cdot}879.$$

17. Atomgewicht, berechnet aus der Dichte und den volumetrischen Verhältnissen.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs kann auch aus dem Verhältnis der Wasserstoff- und Sauerstoffdichten und dem der Volumina, in dem die Gase sich verbinden, berechnet werden. Der in den 41 in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen erhaltene Wert für die Dichte von Sauerstoff ist:

Dichte von Sauerstoff	1·42900 g

Für Wasserstoff ergiebt das Mittel von 23 glücklichen Versuchen in der dritten, vierten und fünften Reihe den Wert:

Dichte von Wasserstoff	0·089873 g

Diese Werte gelten für Meereshöhe im 45. Breitengrad. Um sie mit den Ergebnissen anderer zu vergleichen, kann man sie durch Multiplikation mit 1·000316 auf die der Schwerkraft in Paris entsprechenden Werte reduzieren. Man hat dann

Dichte von Sauerstoff in Paris	1·42945 g
Dichte von Wasserstoff in Paris	0·089901

Lord Rayleigh hat vor kurzem folgende Tabelle veröffentlicht, die die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte zeigt:

Regnault, 1847	1·42980 g	0·08958 g
Korrigiert von Crafts	1·43011	0·08988
Von Jolly, 1880	1·42939	
Gleichfalls korrigiert	1·42971	
Leduc, 1891	1·42910	0·08985
Rayleigh, 1893	1·42952	0·09001

Beim Berechnen des Mittels lässt er die unkorrigierten Zahlen aus und erhält:

Dichte von Sauerstoff in Paris	1·42961 g
Dichte von Wasserstoff in Paris	0·08991

Daraus erhält man für das Verhältnis:

Verhältnis der Dichten, Mittel aller früheren Versuche	15·9005
Verhältnis der Dichten, meine eigenen Versuche	15·9002

Was das volumetrische Verhältnis anbetrifft, so ist der in dieser Abhandlung erhaltene Wert:

Verhältnis der sich verbindenden Sauerstoff- und Wasserstoffvolumina	2·00269 g
Scott fand den Wert	2·00285
Leduc fand in zwei Versuchen den Wert	2·0037

Bei der Reduktion scheint jedoch die Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetz nicht in Rechnung gezogen zu sein. Nimmt man an, dass das von ihm gewogene Gas keinen Überschuss an Wasserstoff enthielt, so würde sein Wert etwa 2·0024 werden.

Warum die früheren Versuche von Scott und mir so viel geringere Werte ergeben haben, braucht jetzt nicht erörtert zu werden. Da unsere späteren Versuche und auch die von Leduc, wenn sie richtig reduziert sind, übereinstimmende Resultate liefern, können wir ihnen einiges Vertrauen schenken.

Verbindet man die Verhältnisse der in dieser Arbeit gefundenen Dichten und sich verbindenden Volume, so erhält man das

Atomgewicht von Sauerstoff	15·879 g.

Die Ergebnisse meiner Versuche sind dann folgende:

Gewicht eines Liters Sauerstoff, 45. Breitengrad	1·42900 g
Gewicht eines Liters Wasserstoff, 45. Breitengrad	0·089873
Atomgewicht des Sauerstoffes, chemische Methode	15·879
Molekulargewicht des Wassers, chemische Methode	17·879
Atomgewicht des Sauerstoffes, physikalische Methode	15·879

Der letzte Wert bedarf einer Korrektion durch weitere Bestimmungen des volumetrischen Verhältnisses.

Zusammenfassung aller veröffentlichten Ergebnisse.

Es dürfte von Nutzen sein, die in dieser Abhandlung erhaltenen Werte des atomistischen Verhältnisses von Sauerstoff und Wasserstoff mit den Ergebnissen anderer Forscher zu vergleichen. In der Weise mag ein Wert berechnet werden, dass man das aus allen bisher veröffentlichten Versuchen abgeleitete Verhältnis der Dichten der beiden Gase mit dem von Scott bestimmten Volumverhältnis, in dem die Gase sich vereinigen, verbindet. Bestimmungen des Dichteverhältnisses sind von Regnault[1]), Rayleigh[2]), Cooke[3]) und Leduc[4]) gemacht worden. Regnault und Leduc massen Volum und Druck bei der Temperatur von schmelzendem Eis; die andern bei Zimmertemperatur. Cooke wog Wasserstoff und Luft und verglich das Verhältnis ihrer Dichten mit dem von Regnault bestimmten Verhältnis der Dichten von Luft und Sauerstoff. Die Versuchsergebnisse sind mit einigen Angaben, die zur Bildung eines Urteils über die Vorzüge der Versuche dienen mögen, in folgender Tabelle gegeben:

[1]) Mémoires de l'Acad. **21**, 143; auch Compt. rend. **106**, 1662.
[2]) Proc. of the Roy. Society **43**, 356; **50**, 448.
[3]) American Chemical Journal **11**, 537. [4]) Compt. rend. **113**, 186.

Verhältnis der Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff.

Beobachter	Gas	Anzahl der Versuche	Gewogene Menge	Gefundene Werte	Wahrscheinlicher Fehler	Wert der Resultate
Regnault	*H*	3	0·88 g			
	O	3	14·1	15·9105	0·0047	0·20
Rayleigh	*H*	2	0·15			
1887	*O*	2	2·5	15·884	0·0047	0·20
Rayleigh	*H*	19	0·15			
1892	*O*	11	2·5	15·882	0·0021	1·00
Cooke	*H*	3	0·41			
	Luft	3	5·95	15·890	0·0067	0·10
Leduc	*H*	3	0·20			
	O	3	3·18	15·905	0·0103	0·04

Die letzte Reihe giebt den Wert an, entsprechend den in der vorletzten Reihe gegebenen wahrscheinlichen Fehlern. Das Mittel dieser Werte ist $D = 15{\cdot}887 \pm 0{\cdot}0017.$

Da der Wert, der den Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur beizulegen ist, fünfmal so gross ist, als der für die Beobachtungen bei 0°, so können wir dieses Mittel für gewöhnliche Temperaturen gültig betrachten; wir verbinden daher damit den von Scott[1]) in 47 auserwählten Beobachtungen gefundenen Wert des Volumverhältnisses, in dem sich die Gase, bei gewöhnlichen Temperaturen gemessen, verbinden,

$$\text{Verhältnis } R = 2{\cdot}00245 \pm 0{\cdot}0005.$$

Aus diesen Verhältnissen erhalten wir das Atomgewicht

$$O = 15{\cdot}868 \pm 0{\cdot}0017.$$

Das Atomgewicht ist direkt bestimmt worden von Berzelius und Dulong[2]), Dumas[3]), Erdmann und Marchand[4]), Cooke und Richards[5]), Keiser[6]), Noyes[7]), Dittmar und Henderson[8]), Rayleigh[9]) und Leduc[10]). Folgende Tabelle enthält die von ihnen gefundenen Werte mit dem oben berechneten Wert aus dem Verhältnis der Dichten; sie sind der Grösse nach geordnet.

---

[1]) Philosophical Transactions of the Royal Society **184**, A. 543 (1893).
[2]) Ann. de Chimie et de Physique (2) **15**, 389.
[3]) Ann. de Chimie et de Physique (3) **8**, 200.
[4]) Journal für prakt. Chemie **26**, 468.
[5]) American Chemical Journal **10**, 81 u. 191.
[6]) American Chemical Journal **10**, 249.
[7]) American Chemical Journal **12**, 441.
[8]) Proc. of the Philosophical Society (Glasgow) **22**, 33 (1891).
[9]) Proc. of the Royal Society **45**, 425.
[10]) Compt. rend. **115**, 43.

Zusammenfassung der Bestimmungen über das Atomgewicht des Sauerstoffs.

Beobachter	Direkt gewogene Mengen	Gefundene Werte	Wahrscheinlicher Fehler
Dittmar und Henderson	Sauerstoff und Wasser	15·866	0·0062
Siehe Tabelle 1	Verhältnisse	15·868	0·0017
Cooke und Richards	Wasserstoff und Wasser	15·869	0·0017
Leduc	Sauerstoff und Wasser	15·881	0·012 [1]
Rayleigh	Wasserstoff und Sauerstoff	15·89	0·0088
Berzelius und Dulong	Sauerstoff und Wasser	15·894	0·031
Noyes	Wasserstoff und Sauerstoff	15·897	0·0017
Keiser	Wasserstoff und Wasser	15·950	0·0010
Dumas	Sauerstoff und Wasser	15·961	0·0070
Erdmann und Marchand	Sauerstoff und Wasser	15·975	0·011

Das Ergebnis von Berzelius und Dulong hat einen so grossen wahrscheinlichen Fehler, dass es nicht in Betracht zu kommen braucht. Die von Dumas und von Erdmann und Marchand können infolge des Fehlers, den Dumas zum Schluss seiner Arbeit entdeckte, auch ausser acht gelassen werden. Es bleiben also nur die innerhalb der letzten zehn Jahre veröffentlichten Ergebnisse. Sechs dieser Ergebnisse weichen nur wenig von ihrem Mittel, 15·88, ab, eins jedoch um 0·07; die Vermutung liegt nahe, dass irgend eine konstante Fehlerquelle diesen abweichenden Wert beeinflusst hat. Auf die übrigbleibenden Ergebnisse muss sich ohne Zweifel unsere jetzige Kenntnis über das Atomgewicht des Sauerstoffes gründen. Sie sind mit einigen Einzelheiten wiedergegeben, die zur Bequemlichkeit derer, die nicht auf die Originalabhandlungen Bezug nehmen wollen, dazu dienen mögen, sich ein Urteil über die Zuverlässigkeit der verschiedenen Versuchsreihen zu bilden.

Ich habe meine drei Ergebnisse einzeln in der Tabelle aufgeführt, um die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Werte anzugeben. Aus einem Vergleich der neun Ergebnisse sieht man, dass auf jede einzige beliebige Weise ein Mittel berechnet werden kann, ohne dass der abgeleitete Wert sich wesentlich ändert. Wir können allen Ergebnissen gleiches Gewicht beilegen, oder ein Gewicht proportional zu der Zahl der Beobachtungen in jeder Reihe, oder eins, das unserem Urteil über die Vorzüge der gebrauchten Verfahren entspricht, oder endlich eins, das umgekehrt proportional den wahrscheinlichen Fehlern oder dem

[1]) Der wahrscheinliche Fehler in Leducs Ergebnis ist willkürlich gesetzt auf die Annahme hin, dass seine einzelnen Versuche denen von Dittmar und Henderson an Genauigkeit gleich sind.

Werte, auf die sich unsre Kenntnis von dem Atomgewicht des Sauerstoffs gründet.

Direkt gewogene Mengen Beobachter	Anzahl Versuche	Menge des gewogenen Wasserstoffs	Menge des gewogenen Sauerstoffs	Menge des gewogenen Wassers	Gefundener Wert	Wahrscheinlicher Fehler
Sauerstoff und Wasser (Dittmar und Henderson)	7 (von 11)		21·4 g	21·4 g	15·866	0·0062
Verhältnisse (Siehe Tabelle 1)	32 u. 47		(Siehe erste	Tabelle)	15·868	0·0017
Wasserstoff und Wasser (Cooke und Richards)	16	0·42 g	—	3·8	15·869	0·0017
Wasserstoff und Wasser (Morley I)	11	3·75	—	34	15·879	0·00066
Verhältnisse (Morley II)	23 u. 10	bis 3·75	bis 3·75	—	15·879	0·0014
Wasserstoff und Sauerstoff (Morley III)	12	3·75	30	—	15·879	0·00032
Sauerstoff und Wasser (Leduc)	2		18·7	21	15·881	0·012
Wasserstoff und Sauerstoff (Rayleigh)	5	0·11	0·9	—	15·89	0·0088
Wasserstoff und Sauerstoff (Noyes)	24	0·77	6·1	—	15·897	0·0017

Quadrat der wahrscheinlichen Fehler ist: in jedem Fall unterscheidet sich das Mittel von dem im letzten Fall erhaltenen,

$$O = 15{\cdot}879,$$

um weniger als $^1/_{10000}$. Bis weiterhin Licht in die Fehlerquellen, welche zweifellos allen diesen Versuchen anhaften, gebracht ist, muss dieser Wert als der wahrscheinlichste gelten, der aus den vorhandenen Daten abgeleitet werden kann.

Ueber die Temperaturkoëffizienten der elektromotorischen Kräfte einiger galvanischen Kombinationen aus Silber und Silbersalzen.

Von

J. M. Lovén.

Die Beziehung zwischen der in einer galvanischen Kette entwickelten elektrischen Energie (die der verbrauchten wahren chemischen Energie gleich ist) und der bei dem gleichzeitig sich abspielenden chemischen Vorgange verbrauchten Gesamtenergie (durch die Wärmetönung der chemischen Reaktion messbar) ist bekanntlich durch ein Gesetz geregelt, das durch die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung:

$$\pi\varepsilon = E + \varepsilon T . \frac{d\pi}{dT},$$

wo π die elektromotorische Kraft, ε die entwickelte Elektrizitätsmenge, $\pi\varepsilon$ somit die entwickelte elektrische (verbrauchte chemische) Energie, E die bei der chemischen Umsetzung verbrauchte Gesamtenergie (die Wärmetönung des Vorganges) und T die absolute Temperatur bedeutet, seinen Ausdruck findet. Der Temperaturkoëffizient $\frac{d\pi}{dT}$ kann sowohl positiv wie negativ sein, im ersteren Falle ist die elektrische Energie grösser als die Gesamtenergie des chemischen Umsatzes, und die Kette arbeitet unter Wärmeaufnahme von aussen; im letzteren ist die elektrische Energie kleiner als die Gesamtenergie, und das Element arbeitet unter Wärmeabgabe. Bloss in dem Falle, dass der Temperaturkoëffizient gleich null ist, ist die elektrische Energie der Gesamtenergie gleich. Die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung ist mehrfach Gegenstand experimenteller Prüfung gewesen und hat sich trotz mehrerer anfänglicher Schwierigkeiten in sämtlichen genauer untersuchten Fällen bewährt. Immerhin dürften neue Bestätigungen noch etwas Interesse beanspruchen.

Eine in mancher Beziehung interessante Kette erhält man durch Kombination von einer Silberelektrode in Silbernitratlösung mit einer ebensolchen in Kaliumchlorid- (bromid-, jodid-)lösung, worin das entsprechende Halogensilber verteilt ist. Um leitende Verbindung zwischen

den Lösungen zu bewirken, ohne dass sie direkt aufeinander chemisch wirken, bringt man sie nicht in unmittelbare Berührung miteinander, sondern vermittelt die Leitung mit einer Kaliumnitratlösung. Diese Kette entwickelt eine recht bedeutende elektromotorische Kraft, die um so grösser ist, je „unlöslicher" das betreffende Halogensilber ist. Der chemische Vorgang besteht in der Bildung von Halogensilber auf Kosten der in die Kaliumsalzlösung tauchenden Elektrode, währenddem an der anderen Silber aus der Silbernitratlösung abgeschieden wird. Die hierdurch verfügbar gewordenen Kalium- und Salpetersäureionen wandern von den Elektroden weg, und Ionen derselben Arten müssen sich infolgedessen aus der Silbernitrat- und der Kaliumchloridlösung in die Kaliumnitratlösung verschieben, die Menge des Kaliumnitrats also vermehren.

Die mit dem Stromdurchgange verknüpfte chemische Veränderung besteht demnach lediglich in dem Verbrauch äquivalenter Mengen Silbernitrats und Kaliumchlorids unter Bildung entsprechender Mengen Silberchlorids und Kaliumnitrats. Die Gesamtenergie des stromerzeugenden chemischen Vorganges kann somit durch die Umsetzungswärme zwischen Silbernitrat und Kaliumhalogenid gemessen werden. Wenn die elektromotorische Kraft in Volts und die Elektrizitätsmenge in Coulombs gegeben ist, erhält man die Energiegrösse $\pi\varepsilon$ in einer Einheit ausgedrückt, die 10^7 Erg beträgt, und in derselben Einheit auch die Grössen E und $\varepsilon T \frac{d\pi}{dT}$ der obigen Gleichung. Will man in der Gleichung diese Grössen in dem üblichen Wärmemass wiedergeben, hat man jedes Glied mit dem Faktor $\frac{10^7}{981.42400}$ zu multiplizieren, um die Energiegrössen in Grammkalorien, oder mit $\frac{1000}{981.424}$, um sie in rationellen Kalorien ausgedrückt zu erhalten. Es wird also, wenn die Wärmetönung

$$q = \frac{1000}{981.424} \cdot EK$$

gesetzt wird, die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung die Form

$$\frac{1000}{981.424} \cdot \pi\varepsilon = q + \frac{1000}{981 \cdot 424} \varepsilon T \frac{d\pi}{dT}$$

annehmen.

An derartigen Silber-, Silbernitrat-, Halogensilberketten habe ich auf Veranlassung von Prof. Ostwald Messungen der elektromotorischen Kräfte bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Die Methode war die Kompensationsmethode, wie sie in Ostwalds Hand- und Hilfsbuch der phys.-chem. Mess. beschrieben ist.

Die benutzten Lösungen waren $^1/_{10}$-normal. Als Gefässe zur Aufnahme der Silbernitrat- und Alkalihalogenidlösung mit den darin eintauchenden Elektroden wurden Präparatenröhren mit angeblasenen, knieförmig gebogenen Ansatzröhren benutzt. Es wurden vor jeder Bestimmung beide Elektrodengefässe bis zur Biegung der Ansatzröhre in das mit Wasser von der gewünschten Temperatur bis zum Rande gefüllte Thermostatengefäss eingesenkt und mehrere Stunden so gelassen. Bei der Bestimmung war ein Becher mit $^1/_{10}$-normaler Kaliumnitratlösung so aufgestellt, dass die mit Filtrierpapierrollen zugestopften Ansatzröhren hineintauchten. Bei den ersten Versuchen benutzte ich als Elektroden Silberdrähte, die in Glasröhren eingeschmolzen waren, welche mittels dichtschliessender Korke in die Elektrodengefässe gesteckt wurden. Die Beschickung des Anodengefässes mit Halogensilber geschah teils durch Hinzufügung einiger Tropfen Silbernitratlösung bis zur Trübung, teils durch elektrolytisches Überziehen der Elektrode mit Halogensilber. Es gelang indessen nicht, so Resultate zu erhalten, die eine Vergleichung mit der Theorie gestatteten. Zwar stimmte das Zeichen und die Grössenordnung des Temperaturkoëffizienten mit den zu erwartenden; die numerischen Werte waren aber stets bedeutend kleiner als die aus der Theorie berechneten und schwankten übrigens derart, dass ein zuverlässiges Mittel aus den Beobachtungen nicht zu ziehen war.

Die erhaltenen Resultate schienen auf eine nicht vollständige Sättigung der Flüssigkeit an der Anode mit dem schwerlöslichen Silbersalz hinzudeuten. Um eine möglichst schnelle und vollkommene Sättigung bei den betreffenden Temperaturen zu erreichen, wurde bei den späteren Versuchen, über deren Ergebnis hier unten berichtet wird, die Menge des Silberhalogenids derart vermehrt, dass die Anode davon vollständig bedeckt war. Das betreffende Silbersalz war in diesem Falle durch Fällung dargestellt und wurde zunächst mit Wasser und nachher mit der Anodenflüssigkeit ausgewaschen. Um auch den Einfluss einer bei Überkompensation der zu prüfenden Kette etwa eintretenden Polarisation möglichst einzuschränken, wurden die Elektrodenflächen vergrössert, indem an den in Glasröhren eingeschmolzenen Silberdrähten Silberbleche angenietet wurden. Letztere wurden sorgfältig gereinigt und ausgeglüht und nachher, miteinander leitend verbunden, in Silbernitratlösung einige Zeit eingesenkt, bis sie auf etwa 1 Millivolt gleich waren.

Die so zusammengesetzten Ketten wurden zuerst bei niedrigerer Temperatur gemessen, dann erwärmt und, nachdem die höhere Temperatur einige Zeit konstant gewesen war, nochmals gemessen; nach dem Erkalten wurde die elektromotorische Kraft wieder bestimmt u. s. w. In

der nachstehenden Tabelle sind die Versuchsresultate wiedergegeben. Die Ketten sind einfach mit dem benutzten Silberhalogenid bezeichnet. Unter π_1 und π_2 stehen die bei den Temperaturen t_1^0 und t_2^0 gefundenen elektromotorischen Kräfte in Volts. Der Temperaturkoëffizient $\frac{d\pi}{dT}$ ist aus den Mittelwerten von π_1 und π_2 nach der Gleichung:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi_2 - \pi_1}{t_2 - t_1}$$

berechnet worden.

Kette mit	t_1	π_1	π_1 im Mittel	t_2	π_2	π_2 im Mittel	$\frac{d\pi}{dT}$
AgCl	15°	0·440	0·4453	77°	0·391	0·394	— 0·00079
„	15	0·446		77	0·397		
„	15	0·444					
AgBr	16	0·603	0·601	77	0·533	0·5365	— 0·00106
„	16	0·599		77	0·540		
AgJ	14·5	0·819	0·8165	76·5	0·759	0·7585	— 0·00093
„	14·5	0·814		76·5	0·758		

Die Temperaturkoëffizienten sind sämtlich negativ; gemäss der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung muss also die Gesamtenergie grösser als die Stromenergie sein, also

$$q > \frac{1000}{981{\cdot}424} \times \pi\varepsilon.$$

Dies ist auch in der That der Fall. Denken wir uns in der Kette ein Molekül Halogensilber gebildet, so ist die Grösse q die molekulare Fällungswärme desselben und ε ist 96540 Coulombs. Die Grösse

$$-\frac{1000}{981{\cdot}424} \times T\varepsilon \frac{d\pi}{dT}$$

soll der Unterschied zwischen der Fällungswärme und der Stromwärme gleich sein. In der folgenden Tabelle seien die betreffenden Grössen zusammengestellt.

Kette mit	q	$\pi\varepsilon \times \frac{1000}{981{\cdot}424}$	$q - \pi\varepsilon \times \frac{1000}{981{\cdot}424}$	$-\frac{1000}{981{\cdot}424} \times T\varepsilon \frac{d\pi}{dT}$
AgCl	159 *K*	102·8 *K*	56·2 *K*	52·8 *K*
AgBr	201	139·5	61·5	71·1
AgJ	264	189·5	74·5	62·1

Die Zahlen der zwei letzten Kolumnen sollten der Theorie gemäss gleich sein. Zwar können die Abweichungen besonders für die Brom- und Jodsilberkette nicht unbeträchtlich scheinen[1]). Bedenkt man aber,

[1]) Benutzt man statt der obigen Thomsenschen Werte von q die Zahlen von Berthelot, erhält man für die Chlor- und Bromsilberkette bessere Übereinstimmung, für die Jodsilberkette dagegen noch grössere Abweichung.

dass die Zahlen der vorletzten Kolumne Unterschiede grösserer Zahlen sind, die an sich mit wahrscheinlich nicht unerheblichen Unsicherheiten behaftet sind, so kann man eine genauere Übereinstimmung kaum erwarten. Bemerkt sei noch, dass nach Berthelot die Bildungswärme der Halogenverbindungen des Silbers beträchtlichen Schwankungen unterworfen sind. Besonders mit dem Jodsilber soll dies in erheblichem Masse der Fall sein. Die in der obigen Tabelle unter $\pi\varepsilon \times \frac{1000}{981 \cdot 424}$ aufgeführten Zahlen sind offenbar zugleich (von etwa noch anhaftenden Fehlern abgesehen) die Differenzen zwischen den wahren chemischen Energien der Systeme Silbernitrat-Kaliumhalogenid einerseits und der daraus durch Umsetzung entstandenen anderseits, beide in molekularer Menge zugegen gedacht. Von den entsprechenden Differenzen der gesamten Energieen (Wärmetönungen) unterscheiden sie sich um Grössen, die etwa 50 % ihrer Beträge ausmachen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass, obgleich der Vorgang in einer Kette des obigen Typus ein chemischer im gewöhnlichen Sinne ist, sie sich doch mit vollem Recht auch als eine Konzentrationskette betrachten lässt. Wir haben nämlich hier Elektroden aus demselben Metall in Berührung mit verschieden konzentrierten Lösungen seiner Salze. Nur die Kationen kommen für die Stromerzeugung in Betracht, so dass die Haloïdsalzlösung ohne Änderung der elektromotorischen Kraft durch eine Nitratlösung, worin die Silberionen dieselbe Konzentration wie in der ersteren hätten, ersetzt werden könnte. Die Abnahme der elektromotorischen Kraft mit der Erhöhung der Temperatur rührt hauptsächlich von der Vermehrung der Löslichkeit des Halogensilbers her. Letztere ist gemäss der van't Hoffschen Gleichung von der Lösungswärme (Fällungswärme) des Halogensilbers abhängig. Die Rechnung führt, wie Ostwald gezeigt hat[1]), auf die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung.

Obige Arbeit ist auf Veranlassung von Herrn Prof. Ostwald im II. chemischen Institut der Universität Leipzig in Angriff genommen und im Universitätslaboratorium zu Lund abgeschlossen. Für gütigen Rat und Unterstützung sage ich hiermit Herrn Prof. Ostwald, sowie Herrn Prof. Le Blanc meinen verbindlichsten Dank.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 511 ff. (1893).

Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

In dieser Zeitschr. (3) **17,** 684 (1895) habe ich, **unter der Voraussetzung,** dass bei grosser Verdünnung oder sehr hoher Temperatur für jeden einheitlichen Stoff die Zustandsgleichung $p(v-b)=RT$ gilt, behauptet, dass von jedem der fünf Gesetze:

1. Gesetz von Joule, $\varepsilon = -f_1(T)$ {Energie = Temperaturfunktion},
2. Gesetz von Boyle-van der Waals $p(v-b)=f_2(T)$,
3. Gesetz von Gay-Lussac-van der Waals $v-b=TF(p)$,
4. Gesetz, wonach c_p und c_v Temperaturfunktionen sind,
5. Gesetz, wonach $c_p - c_v$ eine Konstante ist,

eins die vier übrigen zur Folge hat.

Nun sagt Baynes (diese Zeitschrift **18,** 335. 1895)[1]: „Dies gilt aber nicht unbedingt." Ganz richtig ...., aber das habe ich auch nicht behauptet. Ich habe nämlich eine Voraussetzung gemacht. Wird bei grosser Verdünnung die Zustandsgleichung $p(v-b)=RT$, dann hat man für jede Temperatur und jedes Volumen

$$v-b=\frac{RT}{p}+T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \chi_1}{\partial p}\right)_T dT \quad \chi_1=\varepsilon+p(v-b).$$

Ist nun χ_1 eine Temperaturfunktion, d. h. befolgt der Stoff das Gesetz von Gay-Lussac-van der Waals (Gesetz 2), so erhält man:

$$v-b=\frac{RT}{p}; \text{ und hierin sind 1, 3, 4 und 5 enthalten.}$$

Denn $c_p - c_v = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = T\frac{R}{v-b}\cdot\frac{R}{p}=R$ oder konstant;

weiter wird $T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = 0$ oder $\varepsilon = f_1(T)$; daraus folgt:

c_v = Temperaturfunktion und $c_p = R + c_v$ = Temperaturfunktion.

---

[1]) Beiblätter (5), 350 (1896).

Unter meiner Voraussetzung hat man auch allgemein die Gleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$$

und hieraus ist ersichtlich, dass, sobald bei und über einer gewissen Temperatur $\varepsilon = f_1(T)$ (Gesetz 1) wird, man die Gleichung $p = \frac{RT}{v-b}$ erhält, also die Gesetze 2, 3, 4 und 5.

Gesetz (5) giebt mathematisch zwei Gleichungen:

$$(p+a)(v-b) = RT \quad \text{und} \quad p + a = \alpha\sqrt{T} - \beta v$$

(a, b, β und R sind Konstanten)

und Baynes hat recht, wenn er sagt: „wir können zwischen denselben nicht wählen, ohne noch ein Gesetz zu Hilfe zu nehmen"; aber nach meiner Voraussetzung, dass bei „unendlicher" Verdünnung die Zustandsgleichung $p(v-b) = RT$ wird, ist die Wahl nicht schwer. Da man bei konstantem Druck das Volumen immer grösser machen kann, folgt noch $a = 0$. Gesetz 5 hat also die übrigen Gesetze zur Folge u. s. w.

Baynes betrachtet noch ein 6. Gesetz, wonach keine Molekularkräfte in Betracht kommen, und sagt: „Das Gesetz von Boyle-van der Waals enthält das Gesetz 6." Offenbar meint er, dass in diesem Fall der Molekulardruck null ist, aber diese Betrachtung ist nicht rein thermodynamisch; das Gesetz, wonach die Energie nicht abhängig ist von der Densität, ist schon das Gesetz 1.

Wenn Baynes also schliesst: „Es scheint also, dass keines von den gegebenen Gesetzen die vier übrigen im allgemeinen zur unbedingten Folge hat", so hat er ganz recht; aber das hat mit meiner Arbeit nichts zu schaffen, denn ich habe so etwas nicht behauptet.

Baynes hat gerade **die Hauptsache, meine Voraussetzung,** übersehen.

Übrigens bin ich nicht der erste, welcher diese Voraussetzung macht.

Referate.

21. Über einige neue Ausnahmen von der Gefrierpunktsregel von F. Garelli (Gazz. chim. **25**, II, 173—179. 1895). Verf. prüft den Satz, den er in einer früheren Abhandlung (Gazz. chim. **24**, II) als wahrscheinlich ausgesprochen hat: Zeigen zwei cyklische Körper infolge von Bildung fester Lösungen eine Abweichung von der Gefrierpunktsregel, so bleibt diese Eigentümlichkeit auch bei analogen Derivaten bestehen. Da Pyrrol und Thiophen in Benzol eine solche Anomalie zeigen, so erwartet Verf. eine solche auch bei Lösungen von $\alpha\alpha$-Dimethylpyrrol und $\alpha\alpha$-Dimethylthiophen in Paraxylol. Der Versuch bestätigt diese Erwartung. Verfasser prüft weiter den früher aufgestellten Satz, dass Isomere keine festen Lösungen eingehen. In der That verhalten sich Pyrokatechin und Hydrochinon in Resorcin kryoskopisch normal. *R. Luther.*

---

22. Über das kryoskopische Verhalten von Stoffen, deren Konstitution derjenigen des Lösungsmittels ähnlich ist von Garelli (Gazz. chim. **25**, I, 179 bis 183. 1895). Verf. zeigt, dass die Einwände von Paternò (**19**, 191 Ref.) gegen die vom Verf. (Gazz. chim. **24**, II) gefundene Regelmässigkeit in der Abweichung einiger Stoffe von der Gefrierregel nicht stichhaltig sind. Die Abweichungen sind nicht nur durch Bildung fester Lösungen, sondern auch durch das Vorhandensein komplexer Molekeln des gelösten Stoffes bedingt. Feste Lösungen sind nur bei cyklischen Verbindungen, nie bei Gliedern der Fettreihe beobachtet worden.

R. Luther.

---

23. Das Bromoform in der Kryoskopie von G. Ampola und C. Manuelli (Gazzetta chim. **25**, II, 91—101. 1895). Bromoform (Schmelzpunkt: 7·80°) eignet sich gut als kryoskopisches Lösungsmittel. Seine Molekularerniedrigung ist im Mittel 144·35. Normal verhalten sich darin Benzol, Naphtalin, Paraxylol, Paraldehyd, Thiophen, Chloroform, Anilin, Dimethylanilin und Chinolin. Mehr oder weniger starke Abweichungen zeigen Äthyloxalat, Essigsäure, Isobuttersäure, Phenol, Thymol, Äthylalkohol, Trimethylkarbinol, Benzylalkohol, Dimethylglyceryläther und Pyridin. *R. Luther.*

---

24. Über die Verdampfungswärme von S. Pagliani (Nuov. Cim. (4) II, 312—316. 1895). Der Verfasser hat (Rend. Acc. Linc. 1894) aus der Troutonschen Regel und den thermodynamischen Gesetzen eine neue Beziehung abgeleitet und findet dieselbe an Messungen von Louguinine (Compt. rend. 1894) bestätigt.

R. Luther.

---

25. Über den Vorschlag Anilin zu kalorimetrischen Messungen zu verwenden von A. Bartoli (Nuov. Cim. (4) II, 347—356. 1875). Verf. wendet sich

gegen den Vorschlag von Griffiths (Phil. Mag. 1895), Anilin als Kalorimeterflüssigkeit zu benutzen. Reines Anilin hat allerdings eine weit geringere spezifische Wärme als Wasser, ist jedoch sehr hygroskopisch, und die spezifische Wärme nimmt mit steigendem Wassergehalt stark zu — ca. 2% pro 1% Wassergehalt.

R. Luther.

---

26. Beitrag zur Kenntnis des elektrischen Widerstandes von Lösungen, betrachtet als Funktion Druck und Temperatur von S. Lussana (Nuov. Cim. (4) II, 263—271. 1895). Verf. beschreibt seine Versuchsanordnung und teilt einige vorläufige Versuche an $NaCl$- und $KaNO_3$-Lösungen mit, aus denen eine recht bedeutende Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Druck hervorgeht. Verf. behält sich weitere Versuche auf diesem Gebiete, speziell eine experimentelle Prüfung der Tammannschen Theorie (**17**, 724) vor. *R. Luther.*

---

27. Einfluss des Druckes auf die Temperatur des Dichtemaximums von Wasser und wässrigen Lösungen von S. Lussana (Nuov. Cim. (4) II, 233—252. 1895). Verf. benutzt zur Bestimmung des Dichtemaximums die Depretz-Coppetsche Methode (Ann. de Chim. et phys. (7) III. 1894). Die angewandten Drucke gehen bis ca. 350 Atm. Die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums ist proportional dem Druck und lässt sich durch die Formel $T_{Max.} = a - b(p-1)$ darstellen, wo p der äussere Druck in Atmosphären und a und b spezifische Konstanten sind. In der folgenden Tabelle sind a und b für Wasser und einige wässrige Lösungen zusammengestellt (es bedeutet $p\%$ die Anzahl g-Substanz gelöst in 100 g Wasser).

Flüssigkeit	$p\%$	a	b
Destilliertes Wasser		4·05°	0·0225°
Lösung von $NaCl$	0.50 g	3·35	0·0177
Lösung von $KaNO_3$	0·65	2·89	0·0133
Lösung von $KaNO_3$	1·30	1·84	0·0124
Lösung von $NaCl$	1·44	0·77	0·0110
Lösung von $CuSO_4$	5·20	— 0·14	0.0053

Die Hypothese von Tammann (**13**, 174; **14**, 433), wonach b unabhängig von der Konzentration und der Natur des gelösten Stoffes sein soll, wird durch die Versuche nicht bestätigt. *R. Luther.*

---

28. Über die Abhängigkeit der Transparenz dünner Silberlamellen von der Temperatur von P. Pettinelli (Nuov. Cim. (4) II, 356—360. 1895). Der Verf. erwartet nach der Maxwellschen Lichttheorie eine Zunahme der Transparenz mit steigender Temperatur, weil die galvanische Leitfähigkeit unter diesen Umständen abnimmt, findet jedoch experimentell keine derartige Zunahme.

R. Luther.

---

29. Über die Konstitution der Fuchsine von A. Miolati (Gazz. chim. 25, II, 1895; Ber. **28**, 1696). **Zur Konstitution der Fuchsine** von M. Tortelli (Gazz. chim. 25, II. (1895); Ber. **28**, 1701). Die Verfasser widerlegen die Annahme von Rosenstiehl und v. Richter, dass die Fuchsine und ihre Homologen Säureester

seien. Verff. beweisen vielmehr besonders mit Hilfe der modernen physikalischen Methoden, dass die Fuchsine entsprechend den Formeln von Fischer und Nietzki echte Salze sind, d. h. in wässeriger Lösung nahezu völlig in Ionen zerfallen, wie die vom Ref. gemessenen Ammoniumsalze. Verf. zeigen dies durch Leitfähigkeitsmessungen, durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung in Wasser, durch die Resultate von Ostwalds Spektralmessungen an Fuchsinlösungen und durch die besonders von Tortelli konstatierte Fällbarkeit der negativen Radikale durch die gewöhnlichen Ionenreaktionen. *Bredig.*

---

30. Gleichheit des Gefrierpunktes bei einigen Flüssigkeiten des Organismus. Anwendung auf die Analyse der Milch von J. Winter (Compt. rend. **121,** 696—697). Verf. konstatiert am Blutserum und der Milch, „dass diese Flüssigkeiten äquimolekular sind und ihre Molekularkonzentration dieselbe ist bei verschiedenen tierischen Arten". Indessen ist dieses an sich wichtige und interessante Faktum ebenso wie die von ihm daraus gezogenen physiologischen Schlüsse und die Anwendung der Gefriermethode für die Milchanalyse nicht neu, sondern bereits in den Arbeiten von Hamburger (**6,** 320; **15,** 519), Tammann (**8,** 685), Beckmann (**19,** 511), Köppe (**16,** 261; **17,** 552), Hedin (**17,** 164) u. a. enthalten. *Bredig.*

---

31. Die elektro-kapillaren Eigenschaften der verdünnten Schwefelsäure von Gouy (Compt. rend. **121,** 767). Bezeichnet h die Höhe der Quecksilbersäule im Kapillarelektrometer und V die variable elektromotorische Kraft, so gelten nach den Versuchen des Verf. bei 17—18° folgende Sätze (vergl. übrigens Ostwald **1,** 598; **9,** 757):

1. Das Maximum von h ist um so kleiner, je konzentrierter die Lösung ist; für grössere Konzentrationen kann das Maximum nicht bestimmt werden wegen beginnender Elektrolyse. Die Differenzen sind merklich aber viel kleiner als bei anderen Substanzen, z. B. bei den Jodüren.

2. $\frac{d^2h}{dV^2}$ ist immer negativ; folglich zeigt die Kurve für h weder einen Krümmungswechsel noch Annäherung an einen Grenzwert. Dies gilt allgemein für Lösungen verschiedener Substanzen, Abweichungen schreibt Verf. dem Einflusse der Elektrolyse zu.

3. Der absolute Wert des zweiten Differentialquotienten ist nicht konstant, er wächst zuerst stark bei Annäherung an den anodischen Kurventeil und zwar um so schneller und höher, je verdünnter die Lösung ist (vergl. **16,** 181).

4. Dieser absolute Wert ändert sich in einer ziemlich verwickelten Weise. Wenn man von starken negativen Polarisationen ausgeht, bleibt er zuerst fast konstant, wächst alsdann, passiert ein Maximum, dann ein Minimum und steigt schliesslich an. Dieses Maximum und das Minimum sind um so undeutlicher, je verdünnter die Lösung ist, auch wächst alsdann der Mittelwert, weshalb die relativen Kurven der verdünnten und der konzentrierten Lösung merklich verschiedene Form annehmen. *Bredig.*

---

32. Neue Beispiele für die Superposition der optischen Effekte von asymmetrischen Kohlenstoffatomen von Ph. A. Guye und Ch. Goudet (Compt. rend. **121,** 827—829). Durch vergleichende Messung des optischen Drehungsvermögens

an amylessigsaurem Amylester und amylmalonsaurem Amylester mit 2 resp. 3 asymmetrischen C-Atomen und an ihren teilweise racemisierten Isomeren zeigen die Verf., dass die optischen Effekte verschiedener asymmetrischer Kohlenstoffatome in einer Molekel sich algebraisch summieren. Die Resultate stimmen befriedigend mit der Theorie (vergl. Walden **17**, 719). *Bredig.*

---

33. Über das Drehungsvermögen der Rhamnose von D. Gernez (Compt. rend. **121**, 1150—1152). Verf. vergleicht das nach Ablauf der Multirotation schliesslich erhaltene spezifische Drehungsvermögen der Rhamnose in 6%iger wässeriger Lösung mit dem der geschmolzenen (90% $C_6H_{12}O_5$) reinen Rhamnose, um zu sehen, ob die Rhamnose in beiden Fällen in identischem Zustande sei. Er findet einen merklichen Unterschied (was aber nicht befremdlich ist, da die spezifische Drehung solcher Körper bei so verschiedenem Wassergehalt, wie oben, sehr verschieden sein kann. Die Schlüsse des Verf. über die Natur der Multirotation sind daher illusorisch). *Bredig.*

---

34. Einwirkung des Phenols und des Alkohols auf Quecksilberjodür von M. François (C. r. **121**, 768—770; 888—891). Die Einwirkung der Phenole und des Alkohols auf Quecksilberjodür unter Auflösung von HgJ_2 und Abspaltung von metallischem Quecksilber besteht ebenso wie die des Anilins (Compt. rend. **121**, 253—256) in einer umkehrbaren Reaktion, deren Gleichgewicht bestimmt wurde. *Bredig.*

---

35. Über einige Reaktionen der Weinsäure und der Alkalitartrate von L. Magnier de la Source (Compt. rend. **121**, 774). In einer konzentrierten Lösung von Kaliumacetat ist Kaliumbitartrat erheblich leichter löslich als in einer verdünnten Lösung oder in äquivalenten Kaliumsulfatlösungen, was bei den bekannten Aviditätsverhältnissen zwischen Schwefelsäure und Essigsäure nicht wunderbar ist. Dem Verf. sind anscheinend die hierfür massgebenden fundamentalen Prinzipien des Gleichgewichtes zwischen Elektrolyten unbekannt (vergl. Ostwalds „Grundlagen der analytischen Chemie"). *Bredig.*

---

36. Über die Änderung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei Flüssigkeiten: Kohlensäure von E. H. Amagat (Compt. rend. **121**, 863—866). Nach der bekannten thermodynamischen Formel $C - c = AT\frac{dp}{dt} \times \frac{dv}{dt}$ hat Verf. mit Hilfe der Beobachtungen der spezifischen Wärme c bei konstantem Volumen von Joly und mit Hilfe seiner eigenen Daten über $\frac{dp}{dt}$ und $\frac{dv}{dt}$ die spezifische Wärme C bei konstantem Druck für Kohlensäure und die Grösse $\frac{C}{c} = \gamma$ für grosse Temperatur- und Druckintervalle berechnet.

Bei konstanter Dichte 0·124 nimmt c zwischen den Temperaturen 20°—100° von 0·2144 auf 0·1902 ab, während C viel schneller abnimmt (von 0·4238 auf 0·3028), so dass γ von 1·930 auf 1·592 fällt. γ wächst bei konstanter Temperatur auch stark mit dem Drucke, besonders zwischen 50—100 Atm. bei 50°. Die Differenz

der spezifischen Wärmen passiert (bei 50°) dagegen bei einem Drucke von 100 Atm. ein Maximum und fällt allmählich bei höheren Drucken bis 900 Atm. Verfasser schliesst daraus auch auf ein Maximum für γ, das bei höheren Temperaturen verschwindet. Indessen nimmt γ bei allen Drucken mit Erhöhung der Temperatur ab.

Bredig.

---

37. **Über die mechanische Erzeugung extremer Temperaturen** von E. Solvay. Notiz von Cailletet (Compt. rend. **121**, 1141—1144). Theoretische Prioritätsreklamation gegenüber der Methode von Linde zur Verflüssigung der Gase durch wiederholte adiabatische Ausdehnung. *Bredig.*

---

38. **Über die Verbrennung des Acetylens** von H. Le Chatelier (Compt. rend. **121**, 1144—1147). Enthält ein Gemisch von Acetylen und Luft 7·74 bis 17·37 Volumprozente des ersten Gases, so sind die Verbrennungsprodukte desselben Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserdampf und Wasserstoff. Nach der bekannten thermodynamischen Dissociationsformel berechnet Verfasser bei der Temperatur 2300° die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{c c'}{c'' c'''} = 10,$$

worin c, c', c'', c''' die relativen Volumina von H_2O, CO, CO_2, H_2 bedeuten. Bei höherem Acetylengehalt als 17·37 Volumprozent scheidet sich freie Kohle ab und ein Teil des Acetylens bleibt unverbrannt. Verf. hat ferner die obere und untere Grenze des Acetylengehaltes bestimmt, bei welchem sich die Entzündung des Gemisches in Röhren verschiedener Weite fortpflanzt.

Ferner wurde auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in einem 40 mm weiten Rohre bei verschiedenem Acetylengehalt bestimmt. Bei 2·9% Acetylen ist dieselbe 0·10 m pro Sekunde, sie wächst alsdann bis zu 5 m bei einem Gehalte von 8% Acetylen, erreicht bei ungefähr 9% ein Maximum von 6 m, fällt dann schnell auf 0·4 m bei 22% und schliesslich langsam auf 0·05 m bei 64% Acetylengehalt, oberhalb dessen das Gemisch überhaupt nicht mehr weiterbrennt.

Die „Entzündungstemperatur" liegt bei 480°, also relativ niedrig, ebenso wie diejenige seiner explosiven Gemische weit unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases liegt. (Hier wären die Arbeiten von van't Hoff, V. Meyer u. a. **13**, 380; **9**, 762; **8**, 572 zu erwähnen gewesen.)

Aus den Verbrennungswärmen, Dissociationswärmen, den Gleichgewichtskonstanten und den spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Gase berechnet Verf. für das Acetylen eine Flammentemperatur, welche sehr viel höher ist als bei anderen Gasen und seine Verwendung zur Erzielung hoher Temperaturen empfiehlt.

Bredig.

---

39. **Über die Theorie der Gase** von J. Bertrand (Compt. rend. **122**, 963 bis 967). Der Verf. beginnt wörtlich: „Die Theorie der Gase, der man den Namen kinetische gegeben hat, steht in Gunst bei den Physikern. Es scheint, als sei sie nach einer stillschweigenden Übereinkunft und ohne Diskussion klassisch geworden.

„Unter den Ergebnissen, welche man den Studierenden der Physik als bewiesene Wahrheiten angiebt, befindet sich in erster Reihe das Gesetz, nach welchem

die Geschwindigkeiten der Gasmolekeln und ihre Komponenten nach einer beliebigen Richtung verteilt sind. Das Problem, dessen Lösung zuerst **Maxwell** gegeben hat, ist das folgende:

Die Moleküle einer Gasmasse, in ungeheurer und unbegrenzter Zahl, sind mit unbekannten Geschwindigkeiten begabt. Man weiss nichts über die Anfangsbedingungen und die störenden Wirkungen, die sie zwischen- und aufeinander ausüben. Man bestimme das Verhältnis der gesamten Molekelzahl zu der Zahl derjenigen, deren Geschwindigkeit innerhalb gegebener Grenzen liegt. Man nimmt nichts weiter an, als dass, aus Mangel an jeder regelmässigen Ordnung, alles nach allen Richtungen hin gleich ist.

Eine derartige Darlegung erinnert bei vorurteilsfreier Betrachtung an die Scherzaufgabe von der Schulbank her, aus den bekannten Dimensionen eines Schiffes das Alter des Schiffskapitäns zu berechnen. Man hat indessen die Formel, welche das Problem auflöst, sehr ernsthaft angegeben, mit Gelehrsamkeit bewiesen und bei den Physikern in Aufnahme gebracht. Ist die Gesamtzahl des Moleküle N, so ist, wie man sagt, die Zahl derjenigen, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen v und $v + dv$ eingeschlossen ist:

$$\frac{4\pi N v^2 dv}{a^3\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{v^2}{a^2}}$$

wo die Konstante a allein mit der Temperatur und der Natur des Gases sich ändert. Es wäre Milde, dieser Formel zu wenig Strenge vorzuwerfen: die Gepflogenheiten der Geometrie gestatten sie ganz einfach für absurd zu erklären.

Ich will zunächst zeigen, was schon von vornherein deutlich scheint, dass die gesuchte Formel eine willkürliche Funktion enthalten muss. Nachdem ich die Formel gegeben habe, will ich sagen, durch welchen irrigen Schluss man glaubte wählen zu können unter einer unbegrenzten Zahl von Resultaten, über welche die gegebenen Grössen der Aufgabe nichts aussagen.“ Soweit der Verf.

Die näheren mathematischen Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

Zweite Note über die Theorie der Gase von J. **Bertrand** (Compt. rend. **122**, 1083—1084). Verf. erklärt auch die zweite von **Maxwell** später gegebene Ableitung obiger Formel für bedenklich. Unter demselben Titel weist **Boltzmann** (Compt. rend. **122**, 1173) in einem Briefe darauf hin, dass **Maxwell** selbst seine erste Ableitung durch eine exaktere ersetzt hat, und dass ausserdem solche noch von **Boltzmann**, **Lorentz** und **Kirchhoff** gegeben sind. Ausserdem könne ein Theorem richtig sein, wenn auch eine Ableitung desselben falsch sei. In einer Note hierzu (Compt. rend. **122**, 1174) bemerkt **Bertrand**, dass ihm die zweite Ableitung **Maxwells** noch weniger annehmbar erscheine als die erste und hält seine Ablehnung obiger Formel aufrecht, da eine Auflösung des **Maxwell**schen Problems eine willkürliche Funktion enthalten müsste.

Über die Theorie der Gase. Brief von **Boltzmann** (Compt. rend. **122**, 1314—1315). Verf. weist darauf hin, dass nur dann die Auflösung des **Maxwell**schen Problems eine unbestimmte Funktion $F(v)$ enthalte, wenn man die Verteilung der Geschwindigkeit in einem einzigen Augenblick betrachte. **Maxwell** führe indessen die Bedingung ein, dass sich die Verteilung der Geschwindigkeiten

durch die Zusammenstösse nicht ändert. Unter dieser Bedingung sei $F(v)$ durchaus nicht mehr willkürlich.

In einer Antwort hierauf verweist Bertrand nochmals auf seine Bedenken gegen die Art, wie Maxwell den Zustand des Systems nach dem Zusammenstoss berechnet.

Eine genaue Prüfung sämtlicher von anderen gegebenen Ableitungen des Maxwellschen Theorems hat Bertrand noch nicht vorgenommen, erklärt aber von der Unrichtigkeit des Prinzipes überzeugt zu sein. *Bredig.*

---

40. Über die Veränderungen des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen bei Gasen von E. H. Amagat (Compt. rend. **122**, 66—70). Die Differenz (vergl. Ref. 36) $C - c = N$ der beiden spezifischen Wärmen wurde vom Verf. aus seinen und anderen Messungen nach dem Ausdruck $AT \frac{dp}{dt} \cdot \frac{dv}{dt}$ für Luft und Wasserstoff bei 0° und bei 50° berechnet. N variiert bei diesen Gasen innerhalb der Drucke 1—2000 Atm. bedeutend weniger als bei der Kohlensäure. Indessen zeigt N für Luft bei 350 Atm. noch ein Maximum, ebenso für Wasserstoff. Nun haben Lussana die spezifische Wärme C bei konstantem Druck und Joly die spezifische Wärme c bei konstantem Volumen bestimmt, jedoch stimmen die Differenzen dieser beiden beobachteten Grössen nicht mit dem nach obigem Ausdrucke berechneten Werte für N überein. N ändert sich nach Amagat für Wasserstoff sehr wenig mit dem Druck, ebenso nach Joly c, daher ändert sich bei den Drucken, wo N und c sich in demselben Sinne ändern, auch $\frac{C}{c}$ sehr wenig. Dasselbe Verhalten würde Kohlensäure bei sehr grossen Drucken und genügend hohen Temperaturen zeigen. Wahrscheinlich werden nach Verf. bei allen Gasen bei steigendem Druck und steigender Temperatur c und N konstant und folglich auch das Verhältnis $\frac{C}{c}$ bei Annäherung an die Region, wo die Isothermen fast geradlinig und parallel verlaufen. Für die adiabatische Ausdehnung leitet Verf. die etwas modifizierte und allgemeinere Gleichung nach Laplace ab

$$\frac{C}{c} = \frac{\varepsilon - v}{p} \frac{dp}{dv},$$

wo ε die Dimensionen eines Volumens hat. *Bredig.*

---

41. Über die spezifischen Wärmen der Gase und die Eigenschaften der Isothermen von E. H. Amagat (Compt. rend. **122**, 120—121). Verfasser zeigt, dass sich die Luft nach den Messungen von Witkowski über die spezifische Wärme C zwischen 0° und —140° und bei Drucken bis zu 140 Atm. ähnlich wie die Kohlensäure verhält. Ebenso wie bei letzterer nimmt für Luft C merklich bei Temperaturerhöhung ab. Aus seinen Daten hat Verf. ein Maximum für C bei steigendem Druck und konstanter Temperatur für Kohlensäure berechnet (vergl. Ref. 36). Auch bei Luft hat Witkowski experimentell ein solches Maximum für C gefunden. Auch die von Witkowski berechneten Isothermen der Luft zwischen 0° und —145° geben zusammen mit den von Amagat oberhalb 0° gemessenen dasselbe Bild, wie die von Amagat gefundenen Isothermen von Äthylen und Kohlensäure. *Bredig.*

---

42. Die animalen Temperaturen in den Problemen der Evolutionstheorie von Quinton (Compt. rend. **122**, 850—853). Trotz des in dieser Zeitschrift ungewohnten Titels sei auf die interessante Abhandlung hingewiesen, denn in ihr wird gezeigt, dass in den früheren heisseren Perioden der Erde diejenigen Tierarten vorherrschten, welche wenig oder gar keine Wärme entwickelten, während mit zunehmender Abkühlung der Erde die Tierarten mit stärkerer positiven Wärmeentwickelung in den Vordergrund treten. (Der Entropiesatz spielt also anscheinend auch in der Evolutionstheorie eine wichtige Rolle.) *Bredig.*

---

43. Über die Anwendung der Clapeyronschen Formel auf die Schmelztemperatur des Benzols von R. Demerliac (Compt. rend. **122**, 1117—1118). Verf. hat bolometrisch die Schmelzpunktserhöhung am Benzol pro Atmosphäre zu 0·0294° experimentell bestimmt, während sie sich in guter Übereinstimmung damit nach der bekannten Formel thermodynamisch zu 0·02936° berechnet. *Bredig.*

---

44. Kryoskopische Untersuchungen von A. Ponsot (Compt. rend. **122**, 668—670). Dieselben enthalten ausser unbegründeten Bedenken des Verf. gegen die Ionentheorie nichts neues. *Bredig.*

---

45. Über die Dampfdrucke von Lösungen in Ameisensäure von F. M. Raoult (Compt. rend. **122**, 1175—1177). Wäre die Dampfdichte der Ameisensäure eine normale, so müsste Raoults molekulare Dampfdruckverminderung den Wert 0·46 haben. Statt dessen fand Verfasser in einigen Versuchen den Wert 0·71. In der That hat Bineau bekanntlich konstatiert, dass Ameisensäure bei 115° abnorme Dampfdichte besitzt. *Bredig.*

---

46. Über die Destillation der niederen Fettsäuren von E. Sorel (Compt. rend. **122**, 946—948). Verf. hat wässerige Lösungen der 4 ersten Fettsäuren der fraktionierten Destillation bei Atmosphärendruck unterworfen und den Säuregehalt der einzelnen Destillatfraktionen im Vergleich mit demjenigen der siedenden Flüssigkeit bestimmt. Die Einzelheiten, bei denen leider Angabe der Siedetemperaturen fehlt, mögen im Original nachgesehen werden. *Bredig.*

---

47. Untersuchungen über Nickelcyanür von Raoul Varet (Compt. rend. **122**, 1123—1125). Die Fällungs- und Bildungswärme von $NiCy_2$ wurde gemessen. Letztere ergab sich für den Niederschlag zu 505 K. Die Lösungswärme des Nickelcyanürs in den wässerigen Lösungen von KCy, $NaCy$, $BaCy_2$, $SrCy_2$ ist bei allen 4 Salzen die gleiche (124 K), (was nach der Ionentheorie zu erwarten war, weil sich in allen 4 Fällen dieselbe Reaktion, nämlich Bildung des komplexen Anions $NiCy_4$ aus Cyanionen und festem $NiCy_2$ vollzieht, während die Kationen Na, K, Ba, Sr durch diese Reaktion keinerlei merkliche Zustandsänderung erfahren, also auch keinen Einfluss auf die Wärmetönung haben können. Auch hier herrscht offenbar der wichtige Parallelismus der osmotischen, elektrischen, kryoskopischen und kalorimetrischen Phänomene (vergl. **6**, 97), der leider vom Verf. nicht genügend betont wird). *Bredig.*

---

48. **Über die Bildungsweise einiger Manganverbindungen** von H. Le Chatelier (Compt. rend. **122**, 80—82). Ebenso wie bei den Eisenverbindungen (**17**, 183) stellt Verf. die Messungen in der kalorimetrischen Bombe an, indem er die Manganverbindungen mit Kohle zu Mn_3O_4 verbrannte. Die erhaltenen Bildungswärmen sind: Mn_3O_4 3280 K, Mn_3C 104 K (bezogen auf Diamant), MnO 908 K, MnO_2 1260 K.

Für natürliches Mangankarbonat war die Bildungswärme aus Oxydul und Kohlendioxyd 276 K, also höher als für gefälltes, die Bildungswärme von $MnSiO_3$ aus Quarz und MnO war 54 K. *Bredig.*

49. **Über das krystallisierte Strontium- und Calciumjodid** von Tassilly (Compt. rend. **122**, 82—84). Die Lösungswärme von festem $SrJ_2 . 7 H_2O$ im Wasser wurde zu — 44·7 K gefunden, die von $CaJ_2 . 8 H_2O$ zu + 17·35 K. Verf. berechnet hieraus ferner

Sr (fest) + J_2 (fest) + $7 H_2O$ (flüssig) = $SrJ_2 . 7 H_2O$ + 1473 K.
Ca (fest) + J_2 (fest) + $8 H_2O$ (flüssig) = $CaJ_2 . 8 H_2O$ + 1337 K.

Bredig.

50. **Thermochemische Studien über einige Oxybromide** von Tassilly (Compt. rend. **122**, 812—814). $CaBr_2 + 3 CaO + H_2O$ (fl.) entwickelt 667 K. Die analogen Reaktionen geben für $SrBr_2$, SrO, $9 H_2O$ 543·5 K, für $SrBr_2$, SrO, $3 H_2O$ 325 K, für $BaCl_2$, BaO, $5 H_2O$ 392 K, für $BaBr_2$, BaO, $5 H_2O$ 412 K, für $BaBr_2$, BaO, $2 H_2O$ 269·0 K. *Bredig*

51. **Thermochemische Studien über die Amide und Ammoniaksalze einiger chlorierten Säuren** von P. Rivals (Compt. rend. **122**, 617—619). Mit Ammoniak beträgt die Neutralisationswärme der Monochloressigsäure + 127 K, der Trichloressigsäure + 131 K, der Benzoësäure + 121 K, der *o*-Chlorbenzoësäure + 131 K. Die Bildungswärme (aus den Elementen) ist für Chloracetamid + 886 K, für Trichloracetamid + 1071 K, für Chlorbenzamid + 635 K. *Bredig.*

52. **Thermochemische Studien über *o*-Chlorbenzoësäure und einige ihrer Derivate** von P. Rivals (C. r. **122**, 480—482). Bildungswärme der festen *o*-Chlorbenzoësäure (C-Diamant) + 1030 K. Neutralisationswärme mit KOH in Lösung + 155 K, Lösungswärme — 62 K, Lösungswärme des Salzes $2 C_7H_4ClO_2K + H_2O$ + 7·2 K, Bildungswärme des flüssigen *o*-Chlorbenzoylchlorids $C_7H_4Cl_2O$ + 640 K.

Bredig.

53. **Verbrennungswärme der Cyanderivate** von Guinchant (Compt. rend. **122**, 943—945). Verf. zeigt, dass der Ersatz eines H-Atomes durch die CN-Gruppe die Verbrennungswärme organischer Verbindungen um ungefähr 900 K steigert und die Bildungswärme um 300 K vermindert. Zwischen sauren und indifferenten Cyanderivaten wurde in dieser Beziehung kein Unterschied gefunden. Es ist daher nach Verf. auch ein Konstitutionsunterschied zwischen diesen Körpern wenig wahrscheinlich. (Zu rügen ist, dass Verf. leider immer noch die alte längst als irrig erwiesene (vergl. Eykman **4**, 517; **3**, 203) Konstante 0·60 von Raoult für die molekularen Schmelzpunktserniedrigungen zur Berechnung der Schmelzwärme anwendet.) *Bredig.*

54. **Über die Löslichkeit des Natriumthiosulfats in Alkohol** von P. Parmentier (Compt. rend. **122**, 135). Es stellte sich heraus, dass die Löslichkeit des Thiosulfats im festen und geschmolzenen Zustande, welche auch Brunner gemessen (**19**, 496) hat, abhängt von der Menge des zugesetzten Alkohols. (Nach der Phasenregel von Gibbs lag hier also ein unvollständiges Gleichgewicht vor.)

Bredig.

---

55. **Wirkung der Wärme auf Quecksilberjodür** von M. François (Compt. rend. **122**, 190—193). Quecksilberjodür zerfällt beim Erhitzen im Vakuum (ebenso wie beim Auflösen in gewissen Lösungsmitteln (Ref. 34)) in Quecksilberjodid und Quecksilber. Bei 300° entsteht dabei ein auf dem Quecksilber schwimmendes flüssiges Gemisch aus Quecksilberjodid und Quecksilberjodür von konstanter Zusammensetzung. (Offenbar handelt es sich hier um ein vollständiges Gleichgewicht nach der Phasenregel von Gibbs.)

Bredig.

---

56. **Über die Struktur und Konstitution der Legierungen von Kupfer und Zink** von G. Charpy (C. r. **122**, 670—672). Alle Legierungen, welche von 0—35% Zink enthalten, zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung dieselbe einheitliche Form, wie das reine Kupfer, und scheinen isomorphe Gemische zu sein. Enthält die Legierung mehr als 34% Zink, so ist ihre Struktur eine andere und sie scheint 2 verschiedene Körper nebeneinander zu enthalten. Bei 67% *Zn* erhält man eine scheinbar homogene Legierung von muscheligem Bruch, welche aber beim Auflösen in *KOH* undeutlich ausgebildete Krystalle, in Zink eingehüllt, hinterlässt. Nach Verf. bestehen die Legierungen von 0 bis 34·5% Zinkgehalt aus isomorphen Mischungen des Kupfers mit der Verbindung Cu_2Zn, die Legierungen von 34·5—67·3% Zinkgehalt sind Gemenge von variablen Mengen Cu_2Zn und $CuZn_2$, die Legierung endlich mit mehr als 67·3% *Zn* sind Mischungen von Zink mit der Verbindung $CuZn_2$. (Es wäre interessant, diese Verhältnisse mit Hilfe der Phasenregel weiter zu studieren.)

Bredig.

---

57. **Über die Isomerie in der aromatischen Reihe** von Oechsner de Coninck (Compt. rend. **122**, 736—737). Verf. weist darauf hin, dass von den aromatischen *o*-, *m*-, *p*-Isomeren zumeist je zwei nahezu gleiche Schmelz- und Siedepunkte besitzen. Die Regel erscheint indessen nicht ohne Ausnahme, und in anderen Fällen wieder sollen in homologen Reihen die *o*-, *m*-, *p*-Isomeren stets gleiche Unterschiede der Schmelz- und Siedepunkte zeigen.

Bredig.

---

58. **Über ein neues Element in den seltenen Erden der Samariumgruppe** von E. Demarçay (Compt. rend. **122**, 728—730).

59. **Über die Molybdänamalgame und einige Eigenschaften des metallischen Molybdäns** von J. Férée (Compt. rend. **122**, 733—735). Eine Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure wurde mit einer Stromdichte von 5 Ampères pro cm^2 zwischen einer *Hg*-Kathode und einer *Pt*-Anode elektrolysiert und so in sehr geringer Ausbeute (2%) ein Amalgam erhalten, das je nach dem Druck, unter dem es filtriert wird, verschiedenen *Mo*-Gehalt (5—24%) zeigt. Aus dem Amalgam erhält man beim Abdestillieren des Quecksilbers im Vakuum pyrophorisches *Mo*-Metall, das in den Gasen SO_2, CO, NO erglüht.

Bredig.

Bücherschau.

Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften, zugleich eine Einführung in das Studium der naturwissenschaftlichen Litteratur. I. Band. Erläuterte Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten von Dr. Fr. Dannemann. XII u. 375 S. Leipzig, W. Engelmann. 1896. Preis geh. M. 6.—; geb. M. 7.20.

Die Einsicht, dass es für den Unterricht von einer gewissen Stufe an gar kein besseres und fördersameres Mittel giebt, als den Schüler möglichst unmittelbar an die Quellen zu führen, verbreitet sich mit einer erfreulichen Schnelligkeit. Nachdem auf den verschiedensten Gebieten Quellenausgaben der naturwissenschaftlichen Litteratur nach dem Vorgange der „Klassiker“ ins Leben getreten sind, haben wir dem Verfasser hier den ersten systematischen Versuch zu danken, den gleichen Gedanken für die Schule nutzbar zu machen. Dass die Schüler der oberen Klassen geschichtliche Mitteilungen aus naturwissenschaftlichem Gebiete mit Begierde entgegennehmen, ist dem Ref. aus seiner eigenen Lehrerzeit in Erinnerung, wo er gelegentlich freier Stunden durch Deputationen seiner Realschulprimaner um solche ersucht worden ist; wenn daher das vorliegende Werk vielleicht noch nicht „einem tiefgefühlten Bedürfnisse entgegenkommt,“ so wird es, was mehr ist, ein solches Bedürfnis sehr bald hervorrufen, denn jeder Lehrer, der einen Versuch in dieser Richtung anstellt, wird von seinen Ergebnissen überrascht sein.

Das Werk enthält von Aristoteles bis auf Humboldt eine Reihe kürzerer und längerer Auszüge, in entsprechender Bearbeitung, welche dem Leser eine unmittelbare Anschauung von dem Werden der naturwissenschaftlichen Erkenntnis geben. Der Inhalt verteilt sich möglichst gleichmässig über das ganze Gebiet der beobachtenden Wissenschaften, von der Astronomie bis zur Zoologie und Botanik, und der Auswahl kann man das Zeugnis nicht versagen, dass sie sachgemäss und mit guter Überlegung getroffen ist. Für den zweiten Band ist eine zusammenhängende geschichtliche Darstellung des Entwickelungsganges der Naturwissenschaften in Aussicht genommen.

Nach dem Gesagten braucht nicht erst hervorgehoben zu werden, dass der Ref. das Studium dieses Buches allen dringend empfiehlt. Nicht nur dem Schüler, sondern zunächst wohl noch mehr dem Lehrer wird es eine Fülle von Anregung bringen. Und auch dem im Berufe thätigen Chemiker und Physiker kann kein besseres Mittel genannt werden, sich vor Einseitigkeit und der daraus entspringenden Verringerung der Urteilsfähigkeit zu bewahren, als die unmittelbare Bekanntschaft mit den Denkwegen der bedeutenden Männer in den verschiedenen Gebieten unserer grossen Allgemeinwissenschaft. *W. O.*

Fortschritte der Physik im Jahre 1894. 50. Jahrgang. I. Physik der Materie. LXXIII u. 600 S. Preis M. 22.50. II. Physik des Äthers. XLV u. 853 S. Preis M. 30.—. III. Kosmische Physik. XLIX u. 716 S. Preis M. 25.—. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1895 u. 1896.

Der frische Zug, welcher sich in der Bearbeitung der Fortschritte bei Gelegenheit des vorigen Berichtes (**18**, 525) hervorheben liess, ist dem Unternehmen

erhalten geblieben. Der erste, von Börnstein, und der dritte, von Assmann herausgegebene Teil des Berichtes über 1894 ist bereits 1895 erschienen; der zweite, von dem ersten Herausgeber Mitte 1896. Der letzte enthält einen kurzen Bericht über die fünfzigjährige Jubelfeier der Berliner Physikalischen Gesellschaft, deren wichtigste, gleich nach ihrer Gründung ausgeführte That eben die Begründung der Berichte ist. Mit grösster Freude und Genugthuung ist daher der Umstand zu begrüssen, dass zu dieser Zeit die vollständige Überwindung des „toten Punktes," an den die Berichte vor einiger Zeit gelangt waren, anzunehmen ist, und dass nach menschlicher Voraussicht ihnen ein weiteres halbes Jahrhundert stetiger und segensreicher Arbeit bevorsteht.

In Bezug auf den Inhalt des umfangreichen Werkes kann auf die frühere Besprechung verwiesen werden. Auch in den neuen Bänden macht sich ein wohlthuendes Streben nach unbefangener Berichterstattung geltend, wenn auch naturgemäss gelegentlich mancherlei Menschliches unterläuft. So findet sich Seite 189 ein Bericht über eine Arbeit von Veley, welche von dem (allerdings sehr mangelhaften) sachlichen Inhalt dieser Arbeit gar nichts berichtet, und nur seine (nach Ausweis eben dieses Inhaltes „gewiss nicht berechtigten") kritischen Bemerkungen über eine Theorie bringt, die zur Zeit wohl berechtigt ist, fachkundige Erörterung statt dilettantischer zu beanspruchen. Auf Seite 495 steht in dem Bericht über den interessanten Berliner Vortrag van't Hoffs irrtümlich der Name Mendelejew für Mitscherlich.

Bei der Zusammenstellung des dritten Bandes scheint in die Konvolute eine kleine Unordnung gekommen zu sein, denn unter der Überschrift „Theorie der Kette" finden sich Seite 603 Arbeiten über den magnetischen Kreis der Dynamo-, Synchronmotoren und Dreiphasenströme neben Arbeiten über die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte. Ganz ähnliche Dinge wie diese letzteren werden auch im folgenden Kapitel „Elektrochemie" behandelt, so dass hier dem Herausgeber für die nächsten Jahrgänge eine reinliche Scheidung nach durchsichtigen Motiven empfohlen sei. *W. O.*

Populär-wissenschaftliche Vorlesungen von Dr. E. Mach. 333 S. J. A. Barth, Leipzig, 1896. Preis M. 5.—, geb. M. 5.75.

Ernst Mach gehört zu unsern bedeutendsten Denkern im erkenntnistheoretischen Gebiete. Er hat bisher kaum „Schule gemacht", wenn man darunter einen auch aussenstehenden Kreisen ins Auge fallenden ausgesprochenen Anschluss einer grösseren Zahl von jüngeren oder älteren Fachgenossen versteht. Vergleicht man aber den Inhalt der vorliegenden Abhandlungen mit den Wegen, welche die erkenntnistheoretische Auffassung der Physik in der letzten Zeit genommen hat, und fasst die Daten jener Abhandlungen ins Auge, so wird man gewahr, dass seine „Schule" eine grosse und immerfort wachsende ist. Natürlich ist er nicht überall der erste und einzige auf seinem Wege; niemand aber kann sorgfältiger auf seine Vorgänger hinweisen, als Mach es thut; man vergleiche beispielsweise die Anmerkung auf Seite 226, wo er sich bemüht, dem unbekannten Verfasser einer unauffindbaren Schrift Gerechtigkeit widerfahren zu lassen.

Es ist einigermassen beschämend für uns Deutsche, aus den Vorbemerkungen dieser Sammlung zu entnehmen, dass sie zuerst in englischer Sprache erschienen ist, also von einer andern Nation zuerst sachgemässe Würdigung erfahren hat.

Vielleicht aber ist diese Verzögerung des Erscheinens für die Verbreitung der Vorträge selbst ein Vorteil, denn durch die eben erwähnte stille Wirksamkeit ist der Boden für das Verständnis der vorgetragenen Auffassungen zur Zeit viel besser vorbereitet, als er noch vor zehn Jahren war.

Auf den Inhalt geht der Ref. absichtlich nicht ein; wenn jemand, so muss Mach im Original gelesen werden. Es wird genügen, allen Lesern dringend an das Herz zu legen, sich das Buch zu kaufen, und es nicht nur einmal, sondern von Zeit zu Zeit wieder zu lesen. Jeder wird hier oder da denselben Einfluss erfahren, den Kant von seinem Studium Humes berichtet: dass er nämlich aus seinem dogmatischen Schlummer geweckt wird. *W. O.*

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis von Dr. Rob. Lüpke. 2. Aufl. XI u. 186 S. Berlin, J. Springer. 1896. Preis M. 3.60.

Das günstige Urteil, welches der Ref. (**17,** 563) über die erste Auflage des vorliegenden Werkchens abgeben konnte, ist offenbar von einem grossen Kreise beteiligter Männer geteilt worden, wie sich aus der so bald notwendig gewordenen Neuauflage ergiebt. Diese hat gegen die erste Ausgabe einige Erweiterungen erfahren, im ganzen aber ihren Charakter beibehalten. Es kann also auf die erste Anzeige verwiesen und die Hoffnung ausgesprochen werden, dass in nicht zu langer Zeit von weiteren Auflagen zu berichten sein wird. *W. O.*

Physikalisch-chemische Propädeutik unter besonderer Berücksichtigung der medizinischen Wissenschaften und mit historischen und biographischen Angaben von H. Griesbach. 2. Hälfte, 1. Lieferung: Bogen 18—37. Leipzig, W. Engelmannn. 1897. Preis M. 7.—.

Die eigenartige und in hohem Masse verdienstliche Beschaffenheit des vorliegenden Werkes ist bereits (**17,** 754) geschildert worden. Der vorliegende Teil enthält zunächst den Hauptteil des Kapitels über die gärungserregende und krankheitserzeugende Wirkung der organisierten Materie, im wesentlichen ein kurzes, aber ungemein reichhaltiges Kompendium der Bakteriologie; sodann die Kapitel: Porosität der Materie und ihre Bedeutung; Luftdruck, Barometer und Manometer; Allgemeines über die Änderungen des Aggregatzustandes; Allgemeines über die einzelnen Aggregatzustände. Diese letzten Kapitel sind wesentlich physikalischen und physiko-chemischen Inhalts.

Im Herbste dieses Jahres steht der Schlussband des Werkes zu erwarten; alsdann wird auf das Ganze zurückzukommen sein. *W. O.*

Gesammelte Schriften von Eilhard Mitscherlich. Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen. Herausgegeben von A. Mitscherlich. XIV und 678 S. Berlin, Mittler & Sohn 1896. Preis M. 15.—.

Der vorliegende schön ausgestattete Band enthält zunächst auf 26 Seiten eine Schilderung von Mitscherlichs Lebensschicksalen, sodann etwa 90 Seiten Briefe von und an Mitscherlich, unter denen neben den ersten besonders die Briefe von Berzelius ungemein interessant sind, und schliesslich über 300 Seiten Abhandlungen, unter denen sich mehrere bisher nicht veröffentlichte befinden. Die

Abhandlungen umfassen nicht das gesamte Lebenswerk des grossen Chemikers, sondern es sind neben dem in mehreren Auflagen erschienenen Lehrbuch der Chemie, das grossen Einfluss ausgeübt hat, noch zahlreiche wissenschaftliche und technische Gutachten von seiner Hand geliefert worden, von deren Wiedergabe ihres vorübergehenden Zweckes wegen abgesehen worden ist. Ebenso fehlen die sehr ausgedehnten Abhandlungen über die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel, die Berechnung der Krystallformen und das Goniometer, deren Umfang in keinem Verhältnis mit ihrem gegenwärtigen Interesse zu stehen schien.

Wie das bei Männern, die früh eine hervorragende Entdeckung gemacht haben, nur zu leicht geschieht, knüpft sich diese allein in der Erinnerung an seinen Namen, und die übrigen Leistungen werden daneben vergessen. Aus diesem Bande ersehen wir, wie eifrig Mitscherlich auch nach anderen Richtungen als in der Krystallographie gearbeitet hat, und wie hervorragende Leistungen er in den verschiedensten Gebieten, in der künstlichen Herstellung der Mineralien, der organischen Chemie, der Biologie der kleinsten Lebewesen, der Geologie und der physikalischen Chemie und Verwandtschaftslehre aufzuweisen hat. Eine eigentümliche Scheu verhinderte ihn um so mehr, je älter er wurde, in die Diskussionen des Tages einzugreifen, ja zuletzt seine Arbeiten überhaupt ausführlich zu veröffentlichen, und so ist die Unvollständigkeit des wissenschaftlichen Bildes erklärlich, das uns von ihm hinterblieben war. Dem ist durch den vorliegenden Band nunmehr endgültig abgeholfen, und wir haben dem Herausgeber, einem Sohne Mitscherlichs, für ihn aufrichtig dankbar zu sein.

Dem Buche sind mehrere Bildnis- und Figurentafeln beigegeben; unter den ersteren beansprucht besonderes Interesse ein Bildnis von Berzelius nach einem kurz vor dessen Tode von Mitscherlichs Frau aufgenommenen Daguerrotyp, das bisher unbekannt war. *W. O.*

Lehrbuch der Chemie für Studierende und zum Selbstunterricht von Dr. G. Bodländer. 2 Bde. I. Bd.: Anorganische Chemie. XVI u. 660 Seiten. Stuttgart, F. Enke 1896. Preis: M. 12.—.

Schon wieder ein Lehrbuch der Chemie! möchte jeder ausrufen, der die unerschöpfliche Fruchtbarkeit der Presse auf diesem Gebiete kennt. Doch hat das vorliegende gewiss ein Recht darauf, für sich einen eigenen Platz in Anspruch zu nehmen, denn es ist ein erster Versuch in einer neuen Richtung, der unzweifelhaft die nächste Zukunft gehört. Der Verfasser hat unternommen, die neueren Ergebnisse der physikalischen und allgemeinen Chemie in den Körper eines elementaren Lehrbuches hineinzuarbeiten, und wie auch der Versuch gelungen sein mag, die Unternehmung verdient als solche Lob und Anerkennung.

Es soll zunächst vorausgeschickt werden, dass gegen die sachliche Richtigkeit des gebotenen nichts oder nur unbedeutendes sich einwenden lässt; insofern muss der Versuch als durchaus gelungen bezeichnet werden. Bezüglich der vielen Dinge freilich, die nicht mit ja oder nein sich erledigen lassen, sondern auf Zweckmässigkeitsfragen hinauslaufen, könnte der Ref. mancherlei zur Sprache bringen. Um den nachstehenden Äusserungen ihre richtige Auffassung zu sichern, soll von vornherein betont werden, dass sich der Ref. vielfach mit der Frage des Lehrbuches der Chemie vom neueren Standpunkte aus beschäftigt hat, und dass eine Anzahl bestimmter Ansichten als Ergebnis dieser Beschäftigung entstanden sind, die nicht überall mit denen des Verf. übereinstimmen.

Zunächst scheint einiger Widerspruch zwischen dem Umfange des Werkes und der Art der Behandlung des Stoffes zu bestehen. Als ein Buch, aus dem der Anfänger seine ersten Kenntnisse schöpft, wird man ein auf zwei starke Bände angelegtes Werk nicht ansehen können; ist aber eine gewisse Summe von chemischen Kenntnissen bei dem Leser vorausgesetzt, so kann ein grosser Teil der Einleitung wegfallen; ebenso, wenn das Werk eine Unterstützung des mündlichen Vortrages sein soll. Etwas geeigneteres hätte sich ergeben, wenn der Verf. im Stil der Einleitung ein kleines elementares Lehrbuch, und als zweite Stufe ein Werk im Umfang des Hauptteils verfasst hätte.

Eine zweite Unzweckmässigkeit scheint in dem langen Kapitel aus der organischen Chemie zu liegen, welches S. 349 bis 404 eingeschaltet ist. Da anscheinend für den zweiten Band dieses Gebiet in Aussicht genommen ist, so lässt sich für die Vorausnahme des „ungefähren Überblickes" kein rechter Grund ersehen; vermutlich sind es die besonderen Verhältnisse, unter denen der Verf. lehrt, die ihm dieses Einschiebsel als zweckmässig haben erscheinen lassen.

Sehr erhebliche Bedenken sind gegen die Umrechnung der Atomgewichte auf $H = 1$ und $O = 15{\cdot}88$ zu erheben, durch die zu den bisher gebräuchlichen mit $O = 16$ und $O = 15{\cdot}96$ noch eine dritte Reihe gefügt wird. In dem Werke selbst macht sich bereits die Unzweckmässigkeit dieses Vorgehens geltend, da auf S. 406 u. ff. die thermochemischen Zahlen für $O = 16$ gegeben sind, also zwei Arten von Atomgewichten in demselben elementaren Werke verwendet werden. Es ist ersichtlich, dass es hier keinen anderen Ausweg aus der Verwirrung giebt, als die Rückkehr zur Zahl $O = 16$, die ja thatsächlich bis zum Beginn der achtziger Jahre die einzige gewesen ist.

Einige andere Bemerkungen methodischen Charakters, die der Ref. zu machen hätte, sollen ungesagt bleiben. Unter den eingangs erwähnten Verhältnissen, dass zwei verschiedene Männer die gleiche praktische Aufgabe behandeln, muss natürlich die Meinung über die zweckmässigste Form ihrer Lösung von Fall zu Fall sehr verschieden sein, und der Ref. möchte sich und seinen Lesern die Freude an dem durchaus zeitgemässen Werke nicht durch den Anschein des Krittelns verderben. *W. O.*

Die dynamoelektrischen Maschinen von Silvanus P. Thompson. 5. Auflage. Deutsche Übersetzung von C. Grahwinkel; nach dem Tode des Übersetzers besorgt von K. Strecker und F. Vesper. Heft I, S. 1—64. Halle a. S., W. Knapp 1896. Preis M. 2.—.

Das vorliegende Werk ist als eines der besten in der so überaus reichlichen Litteratur über diesen Gegenstand längst bekannt und anerkannt; es genügt daher auf die neue Auflage hinzuweisen, die nach der eben erschienenen fünften englischen Ausgabe bearbeitet ist. Von den in Aussicht genommenen 12 Lieferungen liegt die erste vor; die weiteren sind in regelmässiger Folge zu erwarten.

Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrommotoren von Silvanus P. Thompson. Autorisierte deutsche Übersetzung von K. Strecker. 250 Seiten. Halle a. S., W. Knapp 1896. Preis M. 12.—.

Der weitbekannte Name des Verfassers bürgt dafür, dass die Behandlung des technisch wie theoretisch interessanten Gegenstandes nicht nur sachlich richtig, sondern auch in hohem Masse durchsichtig und klar ist. Der dem Inhalte der

Zeitschrift fernliegende Gegenstand verbietet leider ein näheres Eingehen auf die Einzelheiten des Buches.

Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie von E. F. Dürre. XII und 224 S. Leipzig, O. Leiner 1896. Preis: M. 20.—.

In mehrfacher Hinsicht ist das vorliegende Werk von den vielen, die über ähnliche Fragen in letzter Zeit erschienen sind, verschieden. Der eingenommene Standpunkt ist, sowohl was die wissenschaftlichen, wie die technischen Anschauungen anlangt, ein überaus konservativer, und der Verf. findet, dass eigentlich nur diejenigen Verfahren Aussicht auf Erfolg haben, die jetzt schon mit Erfolg arbeiten. In dieser Beziehung fühlt sich der Ref. nicht kompetent, und muss den mehr mit der gegenwärtigen elektrochemischen Grosstechnik Vertrauten die Erörterung der in dem Werke ausgesprochenen Ansichten überlassen; indessen mag bemerkt werden, dass es bereits an Widerspruch nicht fehlt. Was die vom Verf. in der Einleitung vorgetragenen elektrochemischen Lehren anlangt, so sind sie, kurz gesagt, grossenteils veraltet und vielfach falsch; als Beleg für das letztere Urteil diene die S. 8 sich findende Behauptung, dass basische Verbindungen bei gleichem Strome grössere Metallmengen liefern, als neutrale. Die neuere Elektrochemie existiert für den Verf. nicht; sein Gewährsmann für die theoretischen Grundlagen der Elektrochemie ist — Ponthière. Den Lesern der Zeitschrift kann das Werk nicht empfohlen werden. *W. O.*

Leerboek der organische Chemie door Dr. A. F. Holleman. XXII u. 510 S. Groningen, J. B. Wolters 1896.

Nach Ausweis der Vorrede ist das vorliegende Werk wesentlich geschrieben, um eine Lücke in der holländischen Litteratur auszufüllen, die der Verf. für den ersten Unterricht des Mediziners, Pharmaceuten und Naturforschers empfindet. Seine Absicht ist, den thatsächlichen Stoff einigermassen einzuschränken, um Raum für theoretische Auseinandersetzungen zu gewinnen. Für den Physikochemiker ist das Werk insofern von Interesse, als der Verf. den Versuch gemacht hat, die gegenwärtigen Erwerbungen der allgemeinen Chemie in den Anfängerunterricht hineinzuverweben, indem er an solchen Stellen, wo durch die Systematik die Besprechung solcher Stoffe gefordert wurde, an denen wichtige Entdeckungen der allgemeinen Chemie gemacht worden sind, eben auch diese Entdeckungen schilderte. So ist beispielsweise das Kapitel über Ester zu einer Schilderung der Hauptergebnisse der Lehre vom Gleichgewicht (nebst dem Einflusse der Temperatur auf dieses) und von der Reaktionsgeschwindigkeit an der Hand der Untersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles und von deren Nachfolgern verwertet. Zwar ist ein solcher Versuch nicht ganz neu, denn vor bald zwanzig Jahren hat J. H. van't Hoff in seinen „Ansichten der organischen Chemie" ein gleiches unternommen; nach der inzwischen erfolgten Entwicklung der allgemeinen Chemie ist er aber gleichzeitig leichter und erfolgsicherer geworden.

Die Darstellungsweise des Werkes ist frisch und anregend, die Auswahl des Gebrachten erscheint sachgemäss und verständig, und so darf wohl angenommen werden, wenn sich anders das Buch für seinen nächsten Zweck passend erweist, dass es nicht unerheblich dazu beitragen wird, bei unseren Vettern das Interesse für die Fragen der allgemeinen Chemie rege zu erhalten, das in so ausgiebiger Weise durch ihren grossen Landsmann erweckt worden ist. *W. O.*

Lehrbuch der Experimental-Physik zum eigenen Studium und zum Gebrauch bei Vorlesungen von E. Riecke. 2. Band: **Magnetismus, Elektrizität, Wärme.** XII und 492 S. Leipzig, Veit & Co. 1896. Preis M. 10.—.

Dem vor einiger Zeit (**19,** 526) angezeigten ersten Bande ist schnell der zweite gefolgt, mit dem nun das schätzbare Werk abgeschlossen vor uns liegt. Was den allgemeinen Charakter des Buches angeht, so muss auf den früheren Bericht verwiesen werden; hier sollen nur einige Bemerkungen Platz finden, die sich auf Einzelheiten des zweiten Bandes beziehen.

Hier fällt zunächst das erste Wort der Einleitung, der Paragraphentitel „Imponderable Körper“ auf. Es handelt sich um die Einführung der Ätherhypothese, von der der Verf. behauptet, dass sie nicht zu umgehen sei. Gerade in unseren Tagen hat der hervorragendste und eifrigste Verfechter der Ätherhypothese mit einer nicht hoch genug zu stellenden Bescheidenheit bei Gelegenheit seines fünfzigjährigen Lehrjubiläums, wo aus allen Teilen der Welt Glückwünsche ihm dargebracht und seine ausserordentlichen Leistungen gepriesen worden sind, wiederholt ausgesprochen und betont, dass bezüglich seiner Lieblingsaufgabe, der Erforschung der Eigenschaften des Äthers, er nicht weiter gekommen sei, als er zu der Zeit war, wo er sie zuerst in die Hand nahm.

Ist die Ätherfrage eine Sache der wissenschaftlichen Überzeugung, die sich nicht einfach mit ja oder nein erledigen lässt, so scheint doch eine andere Sache, in der sich der Ref. mit dem Verf. im Widerspruch findet, zu der letzteren Art zu gehören: die Frage nach den „Dimensionen“ der magnetischen und elektrischen Grössen. Ich glaube nicht, dass gegenwärtig bestritten werden kann, dass in die Gleichung für die elektrische oder magnetische Fernkraft ausser den Mengen und der Entfernung noch ein vom Mittel abhängiger Faktor hineingehört, und dass somit die von Maxwell gegebenen Dimensionen der elektrischen und magnetischen Grössen unvollständig und daher falsch sind. Die auf Seite 15 und 16 gegebenen Darlegungen über die absolute Bestimmung der magnetischen Mengen sind in solchem Sinne gleichfalls falsch, da man verschiedene Ergebnisse für dieselbe Menge erhält, je nachdem man sie in Sauerstoff oder Stickstoff misst. Gerade bei der vielfach bewiesenen Unabhängigkeit des Verf. von den üblichen Wegen hätte der Ref. an dieser Stelle endlich einmal eine klare und rückhaltlose Aussprache über den allgemein angenommen gewesenen Irrtum erhofft. Dabei hätte sich auch Gelegenheit gefunden, den unangreifbaren, Gauss und Weber angehörigen Teil der Lehre von den absoluten Massen von den späteren zweifelhaften Zusätzen zu sondern.

Auch an die Dimensionserörterung der Wärmegrössen lassen sich Bemerkungen knüpfen; traten vorher zu wenige Grössen auf, so scheint hier zu viel vorzuliegen. Nachdem der Verf. ganz sachgemäss die Temperatur als eine nicht weiter zerlegbare Grösse mit eigener Dimension eingeführt, thut er das gleiche mit der Wärmemenge und erhält dadurch für das mechanische Wärmeäquivalent (das nach Ansicht des Ref. als eine dimensionslose reine Verhältniszahl aufzufassen ist) die Dimension $w^{-1} l^2 m t^{-2}$!

Doch das sind Einzelheiten, die den grossen individuellen Wert des Werkes nicht aufheben; jeder Leser des Buches, nicht nur der Anfänger, sondern auch der vorgeschrittene Student, wird aus ihm vielfache Aufklärung und Anregung gewinnen.

W. O.

Grundriss der physikalischen Krystallographie von Th. Liebisch. VIII und 506 S. Leipzig, Veit & Co. 1896. Preis: M. 13.40.

Obwohl vor kurzem Gelegenheit war, die Neuauflage des Grothschen Werkes über den gleichen Gegenstand anzuzeigen, so wird man doch das Erscheinen des vorliegenden, an Zweck und Umfang jenem vielfach ähnlichen Werkes keineswegs als überflüssig halten müssen. Vielfältige Erfahrung beim Lernen wie beim Lehren haben dem Ref. gezeigt, dass es zu den besten Mitteln gehört, einen neuen Gegenstand schnell und gründlich zu bewältigen, wenn man ihn in mehreren, möglichst verschiedenen Darstellungen studiert. Die Forderung der Verschiedenheit findet sich nun in der That in den beiden Werken auf das vollständigste erfüllt: während das ältere Werk wesentlich dem Gebiete des Chemikers sich anschliesst, trägt das vorliegende ebenso ausgeprägt einen physikalisch-mathematischen Charakter. Dies soll nicht so verstanden werden, als würden an den Leser besondere mathematische Anforderungen bezüglich seiner Vorkenntnisse gestellt; es ist vielmehr in dieser Beziehung elementar gehalten, und somit auch dem Chemiker, insbesondere jedem Physikochemiker zugänglich. Die Kennzeichnung bezieht sich vielmehr auf den überall in dem Buche hervortretenden Geist strenger Systematik und möglichster Allgemeinheit der Betrachtung, durch welche die Krystallographie in sehr hohem Masse als eine systematisch-deduktive Wissenschaft erscheint.

Dass ein solches Werk gerade bei der heutigen Entwicklung, welche die wissenschaftliche Krystallographie genommen hat, einem Bedürfnisse entgegenkommt, braucht nicht erst betont zu werden. Ebensowenig, dass es überall den Gegenstand bis in seine neuesten Fortschritte hinein verfolgt. Schon unmittelbar nach dem Erscheinen des ausführlicheren Handbuches desselben Verfassers (**6**, 599) hat der Ref. diesem gegenüber die Notwendigkeit eines „kleinen Liebisch“ betont, und er ist sicher, dass die Erfüllung des damals ausgesprochenen Wunsches vielen überaus willkommen sein wird. *W. O.*

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1895. Im wissenschaftlichen Teile bearbeitet von W. Nernst, im technischen von W. Borchers. II. Jahrgang. VII und 300 S. Halle, W. Knapp 1896. Preis M. 12.—.

Die Thatsache der Organisation einer regelmässigen Berichterstattung über die Fortschritte der Elektrochemie ist den Lesern der Zeitschrift bereits (**17**, 564) bei Gelegenheit des ersten Bandes angezeigt worden; ebenso ist dort hervorgehoben worden, dass die Aufgabe kaum von berufeneren Händen übernommen werden konnte. Auch in dem überraschend bald erschienenen zweiten Bande haben die Verf. verstanden, an die Berichterstattung über das Geleistete manche Anregung und fördernde Bemerkung zu knüpfen, und so ihr Werk über den Standpunkt des blossen systematischen Verzeichnisses zu erheben. *W. O.*

Berichtigung zu Band **19**:

Abhandlung: „R. v. Schneider, Über die Schmelzpunkte etc.“:

Seite 157, Zeile 11 v. u. lies: —41° statt —47°.

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. XII.

Von

J. W. Retgers.

XXXIII. Beryllium ist nicht isomorph mit den Metallen der Magnesiumgruppe.

XXXIV. Nachträge und Ergänzungen:
1. Ätzfiguren isomorpher Körper.
2. Anomale Mischungen.

XXXIII.

Beryllium ist nicht isomorph mit den Metallen der Magnesiumgruppe.

Das Beryllium wurde anfänglich bekanntlich zu den trivalenten Metallen gerechnet und zu dem Aluminium, dem Chrom etc. gestellt[1]).

[1]) Bestimmt ausgesprochen, dass Beryllium nicht nur chemisch analog, sondern auch isomorph ist mit *Al*, *Cr* u. s. w., hat man sich jedoch wohl selten. Weder Berzelius, noch Mitscherlich führen es als isomorph mit *Al* u. s. w. in ihren Lehrbüchern an. Bisweilen begegnet man dieser Ansicht jedoch in älteren mineralogischen Lehrbüchern, wie z. B. in dem von Quenstedt (3. Aufl. 1877): „Dem Mineral Beryll giebt man jetzt die Formel (Be_2O_3, Al_2O_3) $6SiO_2$, da beide Basen miteinander isomorph sind.“ Schon von vornherein ist, auch im Falle man das *Be* als trivalent betrachtet, eine Isomorphie zwischen *Be* und *Al* ausgeschlossen, weil in den Mineralien, welche beide Metalle enthalten, diese immer in einfachen und festen Molekularverhältnissen, also chemisch gebunden vorkommen und nicht in wechselnden und komplizierten Verhältnissen, welche auf Mischung deuten könnten. So ist die Formel des Beryll, wenn man *Be* trivalent annimmt: Be_2O_3, Al_2O_3, $6SiO_2$; des Euklas $2Be_2O_5$, $3Al_2O_3$, $6SiO_2$; des Chrysoberyll Be_2O_3, $3Al_2O_3$ etc. Der von einigen Forschern (Bechi, Grattarola) angegebene geringere *Be*-Gehalt des Berylls hat durch spätere Untersuchungen (Rammelsberg) nicht bestätigt werden können. Auch die Ebelmensche Angabe, dass Beryllerde hexagonal wie Korund krystallisiert, besagt wenig, weil auch Zinkoxyd in derselben Form auftritt, und ist dies wiederum ein gutes Beispiel davon, dass, wenn man sich bei dem Isomorphismus nur auf Formähnlichkeit beschränkt, man alles mögliche beweisen kann, was man will. Ausserdem sind noch von Marignac (Ann. de Chimie et de Phys. (4) **30**, 55. 1873) absichtlich Mischungsversuche angestellt zwischen Berylliumsulfat und Aluminiumsulfat. Es krystallisierten beide aus der wässerigen Lösung rein, ohne gegenseitige Mischung heraus. Erwähnt möge noch werden, dass Nilson früher das Beryllium als ein „Über-

Man schrieb deshalb damals das Oxyd als Be_2O_3, das Chlorid als $BeCl_3$ (oder als Be_2Cl_6) etc. Zwar wurde die merkwürdige Unfähigkeit des Berylliums zur Bildung eines Alauns bemerkt, dies aber als nicht wichtig genug erachtet, das Metall als nicht trivalent zu betrachten[1]). In einigen Lehrbüchern der Chemie wird es noch als solches angenommen, z. B. in der letzten Auflage des Gmelin-Krautschen **2**, 590 (1886). In der letzten Auflage des Graham-Ottoschen Lehrbuches **3**, 690 (1884) wird die Sache unentschieden gelassen, indem bei den Verbindungen des Berylliums stets beide Formeln (*Be* als tri- und als bivalentes Metall betrachtet) angegeben werden[2]).

---

gangsglied" zwischen den Metallen der Aluminiumgruppe und den seltenen Gadolinit- und Ceritmetallen (Cer, Lanthan, Didym etc.) betrachtete (vergl. Graham-Otto, Anorg. Chemie **3**, 694. 1884). Obwohl auch diese Ansicht seit dem Beweis, dass *Be* bivalent, nicht mehr haltbar ist, so hat Marignac (l. c. 55) noch absichtlich Berylliumnitrat sowohl mit Lanthan- als mit Didymnitrat krystallisieren lassen, konnte aber keine isomorphe Mischung nachweisen. — Schliesslich soll noch erwähnt werden, dass die Ansicht, dass Berylliumoxyd ein Sesquioxyd ist, welches Al_2O_3 isomorph vertreten kann, noch durchaus nicht verschwunden ist, sondern neuerdings wiederum von Hautefeuille und Perrey (Comptes rendus **107**, 786. 1888) angenommen worden ist. Sie stellten ein Kaliumberylliumsilikat dar, welches dem Leucit (Kaliumaluminiumbisilikat) in Form (regulärer Ikositetraëder) und Zusammensetzung analog war und auch isomorphe Mischungen mit dem Al_2O_3-Leucit und mit einem Fe_2O_3-Leucit bildete. Ausserdem gelang es ihnen, ein Orthoklas (Kaliumaluminiumtrisilikat) darzustellen, in welches bis zu $^1/_3$ der Thonerde durch Berylliumoxyd isomorph ersetzt wird. — Herr Groth, welcher diese Arbeit referiert (Zeitschr. für Krystallogr. **18**, 328. 1891), findet die Ansicht: Berylloxyd = Sesquioxyd unwahrscheinlich. Dennoch sind die Resultate merkwürdig und verdienen kontrolliert und vermehrt zu werden. Auch Brögger will neuerdings wiederum eine Ersetzung von *Be* durch *Al* bei einigen Mineralien annehmen (Zeitschr. für Krystallogr. **18**, 212. 1891). Ich komme hierauf später zurück.

[1]) Wohl mit vollständigem Rechte, weil auch andere trivalente Metalle, wie Gold, Wismut, die Ceritmetalle etc. keine Alaune bilden.

[2]) Bekanntlich ist Beryllium eines der Elemente, bei welchen die Atomgewichtsbestimmung aus der spezifischen Wärme und aus der Dampfdichte miteinander in Streit sind. Nilson und Petterson bestimmten im Jahre 1878 die Atomwärme des metallischen Beryllium und fanden, dass bei der Annahme eines bivalenten *Be* diese = 3·71, bei der Annahme eines trivalenten *Be* dagegen = 5·57 wäre, welche letztere Zahl also viel besser dem Dulong-Petitschen Gesetze gehorchte. Später (1880) wurde von denselben Forschern die Bestimmung der Atomwärme bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, und sie erhielten Zahlen (5·46, 5·79, 6·48, 6·90), welche wiederum deutlich für die Annahme des trivalenten *Be* sprachen. Man dachte sich also die Sache schon in letzterem Sinne entschieden, als einige Jahre später (1884) Nilson und Petterson aus der Dampfdichte des Chlorids die Bivalenz des *Be* ableiteten. Siehe über diesen interessanten Streit: Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 1106 (1891).

Im Jahre 1884 wurde jedoch von Nilson und Petterson[1]) endgültig das Beryllium für bivalent erklärt auf Grund der Dampfdichtebestimmung des Chlorberylliums. Dies wird jetzt allgemein als richtig angenommen, um so mehr, als noch einige andere Thatsachen für diese Bivalenz sprechen, z. B. die Stellung des Berylliums im periodischen System der Elemente (in der Vertikalreihe der bivalenten Metalle), die leichte Bildung des kohlensauren Berylliums, welche es mit den bivalenten Metallen teilt, während Sesquioxyde bekanntlich nicht oder höchst schwierig Karbonate bilden. Neuerdings hat Combes[2]) durch Dampfdichtebestimmung einer organischen Berylliumverbindung $(C_3H_7O_2)_2Be$ (Acetylaceton, in welchem ein H-Atom durch Metalle ersetzt ist) wiederum die Zweiwertigkeit des Berylliums bestätigt.

Wenn also die Bivalenz des Berylliums ziemlich sicher ist, so ist die Frage: Wie sind die Isomorphieverhältnisse des Berylliums zu den andern zweiwertigen Metallen? durchaus nicht endgültig beantwortet.

Allgemein verbreitet ist jedoch heutzutage die Ansicht, dass Beryllium echt isomorph ist mit den Metallen der Magnesiumgruppe. Diese Ansicht wird in fast allen jetzigen chemischen und mineralogischen Lehrbüchern, z. B. den von Arzruni, Groth, Rammelsberg, Naumann-Zirkel, Tschermak etc., als zweifellos angenommen, und zwar erstens auf Grund von den in allen chemischen Lehrbüchern angeführten, von Klatzo nachgewiesenen isomorphen Mischungen von Berylliumsulfat mit den Sulfaten des *Mg*, *Zn*, *Fe*, *Mn*, *Ni*, *Cu*, und zweitens von einigen Formanalogien zwischen analog konstituierten Beryllium- und Zinkverbindungen (wie BeO und ZnO, wie Be_2SiO_4 und Zn_2SiO_4 etc.).

Betrachten wir diese Gründe etwas näher. Während Klatzo[3]) in allen den von ihm untersuchten Fällen gegenseitige Mischung zwischen *Be*-Sulfat und den Sulfaten der *Mg*-Metalle nachwies, und nicht etwa in diskutabelen Spuren, sondern als reichliche Beimischung, so dass oft beide Salze im Mischkrystall zu gleichen Teilen vorkommen, konnten weder Marignac[4]) noch Atterberg[5]) die Klatzoschen Resultate bestätigen. Beide fanden, dass Berylliumsulfat und die Sulfate der

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 987 (1884); Journ. für prakt. Chemie (2) **33**, 15 (1886). Auch Humpidge, Proc. Roy. Soc. **39**, 1—19 (1886) bestätigte die Resultate von N. und P.

[2]) Compt. rend. **119**, 1221 (1894).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **106**, 227—243 (1869).

[4]) Ann. de Chim. et de Phys. (4) **30**, 45—69 (1873).

[5]) Bull. soc. chim. **24**, 358 (1875).

Mg-Metalle aus gemeinschaftlicher Lösung immer rein, ohne Spuren gegenseitiger Beimischung auskrystallisierten. Besonders die Autorität Marignacs als sorgfältigen Experimentators und als besonders mit den subtilen krystallo-chemischen Untersuchungen vertrauten Forschers lässt wohl kaum anderes zu, als diesen Mangel an Mischfähigkeit als sicher anzunehmen.

Diese merkwürdige Abneigung des *Be*-Sulfats, sich mit den Vitriolen der *Mg*-Metalle zu mischen, während diese unter sich ausnahmslos Mischfähigkeit zeigen (sogar bei dem sonst in mancher Beziehung abweichenden Kadmiumsulfat kommt, wie ich früher[1]) nachwies, isomorphe Mischung mit den übrigen Vitriolen vor), lässt die Isomorphie von *Be* mit *Zn*, *Mg* etc. wenn nicht als unmöglich, so doch als höchst bedenklich erscheinen.

Unter den Formanalogien zwischen *Be*- und *Zn*-, *Mg*-Verbindungen, welche als Gründe für ihre Isomorphie angeführt werden, sind die der Silikate, der Oxyde und der Metalle selbst zu nennen. Besonders wichtig ist das erste. Es krystallisieren die Singulosilikate des Berylliums und des Zinks beide hexagonal, mit sehr übereinstimmenden Axenverhältnissen:

Be_2SiO_4	Phenakit	hexagonal	$a:c = 1:0{\cdot}6611$
Zn_2SiO_4	Willemit	„	$a:c = 1:0{\cdot}6698$.

Beide werden in fast allen Lehrbüchern für echt isomorph erklärt. Vor einigen Jahren war dies jedoch nicht erlaubt, indem man den Willemit als hemiëdrisch (rhomboëdrisch) und den Phenakit als tetartoëdrisch (rhomboëdrisch-tetartoëdrisch) annahm[2]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 595 (1895).

[2]) Wie z. B. in Hintzes Handbuch der Mineralogie S. 34—38 beschrieben ist. Auffallenderweise werden jedoch beide Mineralien von diesem Forscher (l. c. 34) in eine isomorphe Gruppe gestellt. — Auch Zirkel (Elemente der Mineralogie, 12. Aufl., 593. 1885) nimmt Isomorphie an, ungeachtet, dass der Willemit als hemiëdrisch, der Phenakit als tetartoëdrisch angeführt wird. Groth (Tabell. Übers. der Min. (1889), S. 111) stellt beide in eine isomorphe Gruppe, erklärt jedoch den Willemit als wahrscheinlich tetartoëdrisch und schreibt: „An Willemit sind bisher noch keine Formen beobachtet worden, welche gestatten, auch für sie die Existenz der Tetartoëdrie anzunehmen, doch ist dieselbe aus der unzweifelhaften Isomorphie mit dem Phenakit mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen.“ Obwohl die Untersuchungen Penfields die Grothsche Vermutung bestätigt haben, so ist nach meiner Ansicht der Grund der Vermutung nicht richtig, indem die „unzweifelhafte Isomorphie“ im Gegenteil höchst fraglich ist. In dem eben erschienenen „Grundriss der physikal. Krystallographie“ (1896, S. 135) von Liebisch werden Phenakit und Willemit auf Grund der Penfieldschen Beobachtung als isomorph angegeben.

Nun hat aber vor einigen Jahren (1894) S. L. Penfield[1]) nachgewiesen, dass amerikanische Willemite nicht hemiëdrisch, sondern rhomboëdrisch-tetartoëdrisch waren. Neuerdings (1896) wurde dies von H. Traube[2]) mittels durch Kalihydrat hervorgerufener Ätzfiguren an Willemit von Altenberg bestätigt. Jetzt wäre also das Hindernis gegen die Isomorphie von Willemit und Phenakit weggefallen.

Da ich jedoch aus mehreren Gründen die Isomorphie von Beryllium- und Zinksalzen als höchst unwahrscheinlich betrachte, so kann mich dieser spezielle Fall von auffallender Formübereinstimmung bei den Silikaten beider Metalle nicht überzeugen.

Erstens finde ich es sehr auffallend, dass Phenakit immer als chemisch reines Be_2SiO_4 auskrystallisiert[3]). In der Natur ist Gelegenheit genug, um sich mit den analogen Magnesium- oder Ferrosilikaten zu mischen, wenn wirklich Neigung zur Mischfähigkeit bestand. In dieser Hinsicht weicht es ganz ab von Zn_2SiO_4, welches nicht nur als Willemit gewöhnlich einen kleinen FeO- und MnO-Gehalt (0·4 bis 0·8 %) besitzt, sondern als Troostit sogar eine recht reichliche Beimischung zeigt (welche sogar bis 5·35 % FeO bis 12·59 % MnO und bis 2·91 % MgO gehen kann[4])). Eine solche isomorphe Beimischung müsste nach meiner Ansicht der Phenakit auch zeigen, wenn er mit Willemit echt isomorph wäre[5]). Hier würde der strenge Beweis durch künstliches Zusammenkrystallisieren zu bringen sein[6]).

Allerdings ist die Zugehörigkeit von Willemit und Phenakit zu einer und derselben Abteilung des hexagonalen Systems auffallend. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass dieses vorläufig nur auf der äusseren Form (der Verteilung der Krystallflächen) beruht, während die Ätzfiguren bis jetzt nur bei Willemit untersucht sind, was, wie vorhin er-

[1]) Zeitschr. f. Krystall. **23**, 73 (1894).

[2]) Neues Jahrbuch f. Mineralogie Beil.-Bd. **10**, 463 (1896).

[3]) Es enthält höchstens Spuren von CaO, Al_2O_3, FeO, MgO.

[4]) Hintze, l. c. 36, 37, 43.

[5]) Schon die Farben sprechen hierfür. Während Willemit oft allerlei Farben, besonders gelb und braun zeigt, und auch Troostit immer gefärbt ist (gelb, grün, braun, grau), ist der Phenakit fast ausnahmslos farblos, wodurch dieses Mineral so täuschend dem Quarz ähnlich sieht, dass es sogar seinen Namen (von φέναξ = Betrüger) hieran verdankt. Es kommen als Seltenheit nur schwachgelbe und blassrote Krystalle vor, doch gehen nach Kokscharoff diese Farben durch die Wirkung des Tageslichtes verloren. Die Farbe ist also nicht isomorph beigemischtem Ferro- oder Mangansilikat zuzuschreiben, sondern sie wird wahrscheinlich wie beim Amethyst durch Kohlenwasserstoffe verursacht.

[6]) Beide Silikate sind künstlich dargestellt (Hintze, l. c. 35, 43). Die Zusammenkrystallisierung wäre also leicht zu versuchen.

wähnt, neuerdings (1896) von H. Traube stattfand. Phenakit ist meines Wissens noch nicht mittels der Ätzmethode untersucht. Weil nun H. Traube in der angeführten Arbeit gerade mehrere Beispiele[1]) angiebt, dass die aus der äusseren Form und die aus den Ätzfiguren hergeleitete Symmetrie nicht immer übereinstimmen, so ist immer noch die Möglichkeit vorhanden, dass Phenakit andere Ätzfiguren zeigt als der Willemit, und wäre eine vergleichende Untersuchung beider nach Korrosion mit demselben Ätzmittel (z. B. Ätzkali) wünschenswert[2]).

Ausser den Silikaten werden auch noch die Oxyde des Berylliums und Zinks als isomorph angegeben:

BeO	hexagonal-hemimorph	$a:c = 1:1{\cdot}6305$[3])
ZnO	„	$1:1{\cdot}6034$,

während als Metalle das Beryllium und Magnesium übereinstimmen, sollen

Be	hexagonal	$a:c = 1:1{\cdot}5802$[4])
Mg	„	$1:1{\cdot}6391$.

Hierzu möchte ich erstens bemerken, dass die Zugehörigkeit zum hexagonalen System uns bei keinem der vier Körper Be, BeO, Mg, ZnO zu verwundern braucht, weil sie ein- und zweiatomig sind und also, wie ich früher ausführlich nachwies, fast sicher entweder regulär oder hexagonal krystallisieren müssen. Was die Axenverhältnisse betrifft, so sind erstens die der beiden Metalle ziemlich abweichend, und zweitens sind alle vier unter sich übereinstimmend und sind sie wegen dem analogen Axenverhältnis sogar mit ganz anderen Körpern, wie Jodsilber (AgJ), Jodkadmium (CdJ_2), Bleijodid (PbJ_2), Eis (H_2O), Tridymit (SiO_2), Wurtzit (ZnS), Arsennickel ($NiAs$) etc., bei denen kein Gedanke ist an Isomorphie, in eine Gruppe zu stellen, wie es früher F. Rinne[5]) that, welcher 16 Körper in seinem „Magnesiumtypus“ vereinigt[6]). Schlüsse über Isomorphie sind viel zu leicht aus solchen analogen Axenverhältnissen zu ziehen, und gewöhnlich sind sie falsch. Derartige falsche Schlüsse, wie sie bis jetzt gezogen worden sind, sind z. B.: ZnO isomorph mit ZnS, $NiAs$ isomorph mit ZnS, CdJ_2 isomorph mit PbJ_2 etc., weil Oxyde niemals mit Sulfiden und diese niemals mit Arseniden isomorph sein

---

[1]) Wie Kupferoxydul, Bleimolybdat etc.

[2]) Arzruni, Physikal. Chemie der Krystalle, S. 101.

[3]) Mallard, Bull. soc. min. **11**, 305 (1888).

[4]) Brögger und Flink, Zeitschr. f. Krystallogr. **9**, 225 (1884).

[5]) Neues Jahrb. f. Mineral. 1894 **1**, 46. 47.

[6]) Auffallenderweise sind dies alle chemisch einfachen (1, 2 bis 3 atomischen) Körper.

können, weil Kadmiumsalze niemals mit Bleisalzen isomorph sein können etc. Dagegen sind richtige Schlüsse, dass *Mg* mit *Cd*, dass *ZnS* mit *CdS* und *FeS*, dass *NiAs* mit *NiSb* etc. isomorph sind, weil wir aus anderen Beobachtungen, besonders aus nachgewiesenen innigen Mischungen künstlicher Salze wissen, dass *Mg, Zn, Ni, Fe* und *Cd* echt isomorphe Verbindungen bilden, so dass dies auch bei ihren Sulfiden, Arseniden und Antimoniden der Fall sein muss etc. Dies ist jedoch mehr eine Bestätigung einer früher nachgewiesenen Isomorphie, als eine direkte Isomorpherklärung aus den analogen Axenverhältnissen. Wenn aber, wie z. B. bei Beryllium und Magnesium, die Isomorphie aus mehreren Gründen höchst zweifelhaft ist, darf man sie nicht aus der Analogie von *Be* und *Mg*, von *BeO* und *ZnO* herleiten[1]). Man soll immer bedenken, dass ein einziger gut bewiesener Fall von inniger Mischung zwischen zwei Salzen mehr wert ist, als alle krystallographischen Spekulationen mit Axenverhältnissen[2]). Schliesslich sei noch bemerkt, dass diese Formanalogien oder übereinstimmenden Axenverhältnisse durchaus nicht so viel wert sind, wie sie scheinen. Bei den besten isomorphen Körpern wechseln Isomorphie und Isodimorphie sehr häufig. Schwefel und Selen, welche in ihren Verbindungen so ausgezeichnet isomorph sind, sind als Elemente ungeachtet ihrer zahlreichen Modifikationen nur isodimorph. Dasselbe gilt auch für *Mg* und *Zn*, welche in ihren Salzen meistens echt isomorph sind, als Metalle und Oxyde jedoch abweichend krystallisieren und deshalb isodimorph sind. Dagegen sind Metalle, wie Magnesium und Iridosmium, oder Jodide wie CdJ_2 und PbJ_2 ausgezeichnet formanalog, jedoch entschieden nicht isomorph. Deshalb betrachte ich auch die erwähnte Formanalogie zwischen *Be* und *Mg* und zwischen *BeO* und *ZnO* als nicht ausschlaggebend für die Isomorphie[3]).

[1]) Nicht bloss Schlüsse auf Isomorphie, sondern solche auf Morphotropie, wie sie z. B. Rinne bei *Be* und *BeO* oder bei *Cd* und *CdS* früher zog, sind vollkommen zu verwerfen. Man meint auf diese Weise allerlei „Gesetzmässigkeiten" zu finden, die jedoch in der Wirklichkeit nicht bestehen.

[2]) Ich sehe hier ganz ab von Schlüssen, wobei man die verwerfliche Multiplikation mit Faktoren anwendet: wie z. B., dass metallisches Zink auch isomorph mit *Be* und *Mg* sein soll, weil die Axen von *Mg* (resp. *Be*) und *Zn* sich ungefähr wie 3 : 4 verhalten (Brögger, l. c. 231; Rammelsberg, Krystall. Chemie 186). Glücklicherweise fangen solche „Schlüsse" an zu verschwinden!

[3]) Man erlaube mir diese Auseinandersetzung über den geringen Wert der Formanalogien. Man ist gewöhnlich nach einer mühevollen Krystallmessung so erstaunt und so erfreut über eine aufgefundene Winkel- oder Formähnlichkeit, dass man sich nicht enthalten kann, hieraus die schwerwiegendsten Schlussfolgerungen zu ziehen. Es sind diese jedoch meistens vollkommen falsch, weil die Zahl der Formanalogien viel häufiger ist als die paar vereinzelten Fälle echter Isomorphie.

Schliesslich ist als wichtiger Grund gegen die Annahme des Isomorphismus zwischen *BeO* und *ZnO* nach Mallard[1]) noch anzuführen, dass ungeachtet der Übereinstimmung der Krystalle und der Axenverhältnisse[2]) ein sehr grosser Unterschied in dem Molekularvolum beider Oxyde besteht:

$$\text{Molekularvolum } ZnO = \frac{81}{5{\cdot}68} = 14{\cdot}3$$

$$\text{Molekularvolum } BeO = \frac{25}{3{\cdot}058} = 8{\cdot}17$$

Bei derartigen grossen Differenzen kann natürlich von vornherein von Isomorphie zwischen *ZnO* und *BeO* keine Rede sein. Dies fällt um so mehr ins Auge, als zwei echt isomorphe Oxyde, wie die beiden regulären *MgO* und *NiO*, in ihren Molekularvolumina (10·9 und 11·1) sehr gut übereinstimmen[3]), was eine Bestätigung ist des bekannten Gesetzes, dass echt isomorphe Körper ähnliche Molekularvolumina besitzen[4]).

Obiges gilt für die aus den äusseren Formanalogien abgeleiteten „Gründe“ der Isomorphie von Beryllium mit den Metallen der *Mg*-Gruppe. Betrachten wir jetzt die Angaben über die Mischungen.

Ich fange hierbei an mit dem Mineral Helvin. Es ist dies bekanntlich eine Verbindung eines Singulosilikats mit einem Sulfid

---

Es bilden derartige aus wirklich analogen oder aus forcierten Axenverhältnissen abgeleiteten Schlüsse den Krebsschaden der Isomorphie, wie ich dies schon so oft behauptet habe und vielleicht noch manchmal verpflichtet bin, an Beispielen zu illustrieren.

[1]) Bull. soc. min. **11**, 307 (1888).

[2]) Die krystallographische Übereinstimmung von *ZnO* und *BeO* ist eine echte, d. h. nicht gesuchte, dagegen ist die zwischen Berylliumoxyd und Thonerde keine natürliche, sondern sie kann erst nach Multiplizierung der Axenverhältnisse mit Faktoren wie $^2/_3$ zum Vorschein gerufen werden (vgl. Mallard, l. c. 306). Mallard kommt auch hier wiederum mit seiner Idee, dass alle diese Formen pseudoregulär sind, hervor, was bekanntlich längst widerlegt ist und nur als Beweis gilt, wie leicht solche Transformationen der Axenverhältnisse sind.

[3]) Dass das hexagonale *ZnO* von den beiden regulären *MgO* und *NiO* im Molekularvolum abweicht, ist natürlich wegen der verschiedenen Krystallform und deshalb abweichenden Polymerisation nicht wunder zu nehmen.

[4]) Merkwürdig dagegen ist, wie Mallard (l. c. 307) hervorhebt, dass Berylliumoxyd und Thonerde ein sehr ähnliches Molekularvolum besitzen, indem das des ersteren (als Sesquioxyd Be_2O_3 betrachtet) $= \frac{75{\cdot}3}{3{\cdot}058} = 24{\cdot}6$ und das des letzteren $= \frac{102}{3{\cdot}9} = 26{\cdot}2$. Mallard betrachtet aus diesem Grunde die Isomorphie zwischen Beryllium- und Zinksalzen als sehr zweifelhaft, die zwischen Beryllium- und Aluminiumsalzen als durchaus nicht unmöglich. — Nach meiner Ansicht ist jedoch Beryllium mit keinem der beiden Metalle isomorph, sondern steht isoliert.

$3\overset{II}{R}_2SiO_4 + \overset{II}{R}S$, worin Beryllium, Mangan und Eisen die zweiwertigen Metalle bilden. Es wird gewöhnlich, z. B. von Rammelsberg[1]), wie $3(Be, Mn, Fe)_2SiO_4 + (Mn, Fe)S$ geschrieben. Es krystallisiert in gelben durchscheinenden regulären Tetraëdern. Ganz analog ist ein zweites Mineral, der in blassroten Tetraëdern krystallisierende Danalith, welcher arm an Mangan, jedoch reich an Zink ist und die Formel $3(Be, Zn, Fe, Mn)_2SiO_4 + (Zn, Fe, Mn)S$ besitzt. Allgemein wird jetzt angenommen[2]), dass hierin alle zweiwertigen Metalle sich gegenseitig isomorph ersetzen. Betrachtet man aber die chemischen Analysen, so findet man die auffallende Thatsache, dass zwar die Metalle der *Mg*-Gruppe (*Fe*, *Mn*, *Zn*) sehr stark differieren, dass jedoch der Berylliumgehalt eine merkwürdige Konstanz besitzt. Betrachtet man z. B. die von Rammelsberg angeführten Analysen:

	SiO_2	BeO	MnO	FeO	ZnO	S
1.	33·26	12·03	41·76	5·56	—	5·05
2.	33·13	11·46	49·12	4·00	—	5·71
3.	32·42	13·46	35·31	15·21	—	5·77
4.	30·31	10·51	37·87	10·37	—	5·95
5.	31·73	13·83	5·64	27·40	17·51	5·48
6.	29·88	14·72	5·12	28·13	18·15	4·82

(1. Helvin[3]): Schwarzenberg, Sachsen; 2. H.: Süd-Norwegen; 3. H.: Miask, Russland; 4. H.: Lupikko, Finnland; 5. Danalith, Rockport, Nord-Amerika; 6. Danalith, Gloucester, Nord-Amerika.)

So sieht man deutlich schon auf den ersten Blick, dass nicht bloss die Zahlen für SiO_2 und S, sondern auch die für BeO ziemlich kon-

[1]) Mineralchemie (1875) S. 460.

[2]) Z. B. Groth, Tabell. Übersicht der Mineralien, 3. Aufl. (1889), S. 109.

[3]) Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, dass in dem ausführlichen Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Dammer II, 2, 397 auffallenderweise der Helvin, welcher sowohl in chemischer als in krystallographischer Hinsicht ein so höchst merkwürdiges Mineral und dazu durchaus nicht selten ist, gar nicht erwähnt wird unter den darin angeführten berylliumhaltigen Mineralien. Auch der Danalith wird nicht genannt; ja sogar noch eine ganze Reihe Berylliumminerale, welche sämtlich von Brögger entdeckt sind, wie der Beryllonit ($BeNaPO_4$), der Herderit [$(Be(OH.F))CaPO_4$], der Hambergit [$Be_2(OH)BO_3$], der Bertrandit [$Be_4(OH)_2Si_2O_7$], der Eudidymit [$BeNaHSi_3O_8$]. Alle diese interessanten Minerale, welche früher in der Zeitschr. f. Krystallogr. beschrieben sind, sind schon in der 1889 erschienenen 3. Aufl. der Tabellarischen Übersicht der Mineralien von Groth aufgenommen, und hätten jedenfalls in dem 1894 erschienenen Dammerschen Handbuch, welches bekanntlich auf Ausführlichkeit und Vollständigkeit Anspruch macht, aufgenommen werden sollen. Auch der Trimerit ($BeMnSiO_4$), welcher im Jahre 1890 von Flink (Zeitschr. für Kryst. 18, 377) beschrieben wurde, hätte in Dammers Handbuch erwähnt werden sollen.

stant sind (letztere schwanken fast nur zwischen 11 und 14 %), während dagegen die Zahlen für MnO (5—50 %), für FeO (4—28 %), für ZnO (0—18 %) sehr stark schwanken[1].

Berechnet man aber, wie Rammelsberg gethan hat, nach Abzug von Fe und Mn für das Sulfid RS, das Molekularverhältnis von Be zu dem der anderen Metalle, so findet man, dass es nicht bloss ein konstantes, sondern sogar ein äusserst einfaches ist (nämlich gleiche Molekel):

	$Mn + Fe : Be$		$Mn + Fe + Zn : Be$
1.	1 : 1	5.	1 : 1·08
2.	1·3 : 1	6.	1 : 1·08
3.	1 : 1		
4.	1 : 1		

Mit Ausnahme von 2. ist also das Verhältnis der übrigen ganz konstant 1 : 1. Es tritt hier offenbar ein analoger Fall zu dem der Braunspaten, wo $Ca : Mg + Fe + Mn = 1 : 1$.

Das Molekularverhältnis zwischen Mn, Fe und Zn ist dagegen sehr wechselnd:

	$Mn : Fe$
1.	8 : 1
2.	13 : 1
3.	2·4 : 1
4.	4 : 1[2]
5.	1 : 5 : 3
6.	1 : 5 : 3

Das oben angeführte Verhältnis verbietet ganz entschieden eine Isomorphie zwischen Be und den drei Mg-Metallen, sondern das einfache und konstante Verhältnis weist deutlich auf eine chemische Verbindung (ein Doppelsilikat) zwischen Be-Silikat einerseits und (Mn-, Fe-, Zn-)Silikat andererseits, so dass die Formel des Helvin, wie Rammelsberg (l. c. 461) angiebt, geschrieben werden kann:

$$3\left[\begin{matrix} Be_2SiO_4 \\ \left.\begin{matrix} {}^8/_9\,Mn \\ {}^1/_9\,Fe \end{matrix}\right\} SiO_4 \end{matrix}\right] + 2\left\{\begin{matrix} {}^8/_9\,Mn \\ {}^1/_9\,Fe \end{matrix}\right\} S.$$

Merkwürdig ist, dass die von Rammelsberg stark betonte Unmöglichkeit der isomorphen Vertretung von Be durch die Mg-Metalle

[1] Dass dieses starke Schwanken dennoch die Zahlen für SiO_2, S und BeO so wenig beeinflusst, ergiebt sich natürlich aus den ziemlich übereinstimmenden Atomgewichten von Fe, Mn und Zn.

[2] Mit Weglassung des Ca-Gehaltes, welches wohl sicher einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, weil alle übrigen Helvine calciumfrei sind.

von späteren Forschern fast gar nicht berücksichtigt worden ist[1]. So schreibt Groth, welcher wohl als eine der ersten Autoritäten in

[1] Auch Brögger (Zeitschr. f. Kryst. **18**, 212. 1891) macht auf das konstante Molekularverhältnis zwischen *Be* einerseits und (*Mn*, *Fe*, *Zn*) andererseits in Helvin und Danalith aufmerksam. Nur gehört der *Ca*, welchen Brögger zu den drei letzteren fügt, wohl nicht hinzu, weil nur in einer Analyse ein Kalkgehalt vorkommt und dies wohl dem unreinen Material zuzuschreiben ist. Auch mit dem, was Brögger anführt über die Vertretung von Thonerde durch Berylliumoxyd, kann ich mich nicht einverstanden erklären. Er schreibt nämlich (a. a. O.): „Es wird, wenn man die Helvinformel mit der Granatformel vergleicht, nicht unwahrscheinlich, dass hier, wie so oft, *Be* als *Al* ersetzend vorhanden ist. In manchen Mineralien findet man auffälligerweise ganz dasselbe, dass *Be* und *Al*, dagegen nicht *Be* und andere zweiwertige Elemente einander ersetzen; so erinnern wir z. B. an den Herderit mit bis 6·58% Al_2O_3; auch kann hier hingewiesen werden auf die neue Analyse des Melinophan von H. Bäckström (Zeitschrift f. Kryst. **16**, 289. 1889), in welcher beinahe 5% Al_2O_3 als BeO ersetzend gefunden wurde, während in diesem Minerale BeO offenbar nicht als CaO ersetzend auftritt. Auch finden sich im Helvin selbst bisweilen kleine Mengen von Al_2O_3 eingemischt. Obwohl man gegenwärtig keine Berechtigung dazu hat, das *Be* anders als zweiwertig anzusehen, verdient doch daran erinnert zu werden, dass noch in der letzten Zeit mehrere Forscher das *Be* als dreiwertig aufgefasst haben; es ist in dieser Beziehung gewiss bemerkenswert, dass die Formeln des Granats und des Helvin, wenn wir in dem letzteren das zweiwertige *Be* vollständig durch das dreiwertige *Al* ersetzt denken, eine auffallende Analogie erweisen würden.“ Ich möchte hierzu folgendes bemerken: Wenn man auch die Frage, ob Beryllium zwei- oder dreiwertig ist, noch unentschieden lassen will, weil die Atomwärme zu der letzteren, die Dampfdichte zu der ersteren Ansicht führt und man vielleicht eine spätere Rückkehr zu der Ansicht der Dreiwertigkeit als nicht unmöglich betrachtet, so ist es dennoch schon jetzt als sicher zu betrachten, dass von einer Isomorphie zwischen *Al* und *Be* keine Rede sein kann, indem das konstante Molekularverhältnis zwischen beiden in Beryll, Chrysoberyll etc. hiergegen sprechen. Diese Minerale sind zahlreiche Male analysiert und zeigen kein Vikarieren von *Be* und *Al*. Man würde höchstens anführen können, dass, wenn dies auch in solchen einfachen chemischen Verbindungen nicht möglich ist, es doch wohl in komplizierteren stattfinden könnte. Die Gründe, welche Brögger anführt, sind jedoch ziemlich schwach. Dass in Helvin bisweilen kleine Mengen von Al_2O_3 gefunden werden, ist wohl nicht ausschlaggebend. Wie leicht kann das analysierte Mineral nicht absolut rein gewesen sein. Ebensowenig kann ich den geringen Gehalt an Al_2O_3 in Herderit und Melinophan als entscheidend betrachten. Ausschlaggebend können hier nur künstlich dargestellte chemische Verbindungen sein, weil man hierbei chemisch reine Produkte erhalten kann. Will man als solche den vorhin (Seite 481, Anm. [1]) angeführten Berylliumleucit und Berylliumorthoklas von Hautefeuille und Perrey ansehen, so ist dies erlaubt, obwohl es mir scheint, als ob diese Resultate noch der Kontrolle bedürfen (sehr bedenklich kommt mir darin u. a. der stark wechselnde SiO_2-Gehalt vor, was doch bei einer Verbindung mit so konstanter Zusammensetzung wie der Leucit kaum möglich ist). Jedenfalls ist bei in Wasser löslichen Salzen,

der Mineralchemie anzusehen ist, weil die von ihm gegebenen Einteilungen und Formeln fast allgemein adoptiert worden sind, schon

bei denen also ein jeder die Kontrolle ausüben kann, eine derartige Ersetzung von *Be* durch *Al* noch niemals beobachtet (Marignac liess *Be*- und *Al*-Sulfat aus gemeinschaftlicher wässeriger Lösung krystallisieren und erhielt keine gegenseitige Mischung). Jedoch ganz besonders muss ich Widerspruch erheben gegen den von Brögger angeführten Grund, dass man Helvin und Granat, welche beide regulär krystallisieren, auch eine „analoge" Zusammensetzung geben kann, wenn man in einer komplizierten Strukturformel das *Al* durch ein dreiwertiges *Be* ersetzt denkt (l. c. S. 213). Es zeigt dies deutlich, dass die Annahme von sogenannten „morphotropischen Gruppen", wie die Bröggersche Granatgruppe, durchaus nicht so richtig ist, wie es scheint. Während die krystallographische Ähnlichkeit solcher Körper meiner Ansicht nach ganz oder hauptsächlich dem Zufall zuzuschreiben ist, will man in einer morphotropen Gruppe immer einen ursächlichen Zusammenhang zwischen dieser Formanalogie und der chemischen Zusammensetzung finden und ruht nicht eher, bis man bei letzterer durch allerlei forcierte und unwahrscheinliche Annahmen auch eine sogenannte „chemische Analogie" herbeigeführt hat, was erfahrungsgemäss leider immer gelingt. Brögger stellt die etwas unerwartete Ansicht auf, dass Granat, Sodalith, Nosean, Helvin und Kieselwismut zusammen in eine gemeinsame Gruppe, die Granatgruppe, gehören, aus dem Grunde, dass alle regulär krystallisieren und Orthosilikate (Singulosilikate) sind, ungeachtet, dass Granat ein Doppelsalz (z. B. ein *CaAl*-Silikat), Kieselwismut (Eulytin) jedoch ein einfaches Salz $Bi_4(SiO_4)_3$ ist, dass Sodalith ein *NaAl*-Silikat + *NaCl*, Nosean ein *NaAl*-Silikat + Na_2SO_4 und Helvin ein *BeMn*-Silikat + *MnS* ist. Auch der eingeführte Name „Alkaligranat" für die Minerale der Sodalithgruppe ist ungeeignet. Erfahrungsgemäss sind die Glieder der echten Granatgruppe isomorph und mischen sich alle innig miteinander. Die Glieder der Sodalithgruppe mischen sich aber nicht mit den Granaten, obwohl sie bekanntlich zusammen vorkommen (so kommt farbloser Sodalith mit braunem bis schwarzem Granat im Albaner Gebirge vor: Hintze, Mineralogie 889), erstere zeigen also keine Spur von Mischung mit letzteren. Weiter kommen Nosean und Hauyn sehr oft mit Granat vor, jedoch auch ohne sich gegenseitig zu mischen; deshalb sind es auch keine Granate und bleibt der Name „Alkaligranat" ein ungeeigneter, indem hierdurch eine nahe Beziehung vermutet wird (gerade wie z. B. zwischen Kalkfeldspat und Alkalifeldspat, welche sich bekanntlich wohl mischen). Ebenso könnte man Helvin auch Berylliumgranat und Kieselwismut auch Wismutgranat nennen, was jeder doch wohl als zu phantastisch betrachten wird. Man soll bei solchen Betrachtungen immer bedenken: Es giebt viele reguläre Körper und viele Orthosilikate. Wählt man unter letzteren die regulären aus, so kann man bei diesen immer leicht eine chemische Analogie herbeiführen: die Art der Säure ist ja bei allen dieselbe, folglich müssen die Basen auch übereinstimmen. Sogar Additionsprodukte bilden in dieser Beziehung keine Schwierigkeiten, indem man $\overbrace{Cl,\ Al}^{II}$ (bei Sodalith), oder $\overbrace{Na.SO_4Al}^{II}$ (bei Nosean) oder $\overbrace{R_2S}^{II}$ (bei Helvin) als zweiwertige Radikale an die Stelle der bivalenten Metalle in der Granatformel fügt. Dies alles geht jedoch offenbar viel zu leicht, um einigermassen Wert zu haben: man wird auf diese

in der ersten Auflage seiner Tabell. Übersicht der Minerale (1874) S. 52, die Formel des Helvin und Danalith als

$$3(Mn, Be, Fe)_2SiO_4 + (Mn, Be, Fe)S$$
$$3(Fe, Zn, Be, Mn)_2SiO_4 + (Fe, Zn, Be, Mn)S,$$

also Beryllium deutlich als mit den drei anderen Metallen vikarierend oder einander isomorph vertretend. In der zweiten Auflage (1882) S. 88, wurden die beiden Formeln als

$$(Mn, Be, Fe)_7Si_3O_{12}S$$
$$(Fe, Zn, Be, Mn)_7Si_3O_{12}S$$

geschrieben und in der zugefügten Bemerkung alle vier zweiwertigen Metalle als „einander isomorph vertretend" angeführt.

In der dritten Auflage (1889) S. 109 wurden diese Formeln und diese Ansicht wiederholt.

Es ist nicht deutlich, weshalb die Rammelsbergsche Ansicht, die in jeder Hinsicht den Vorzug besitzt, hier gar nicht berücksichtigt oder diskutiert wird.

Ich schliesse mich ganz der Rammelsbergschen Auffassung an. Es sind demnach die Helvine und Danalithe isomorphe Mischungen von drei Verbindungen, die vielleicht später einmal in reinem Zustand künstlich dargestellt werden können, nämlich

a. Manganhelvin $3BeMnSiO_4 + MnS$
b. Eisenhelvin $3BeFeSiO_4 + FeS$
c. Zinkhelvin $3BeZnSiO_4 + ZnS$.

Dagegen ist die Grothsche Ansicht, dass es isomorphe Mischungen sind von

$$3Be_2SiO_4 + BeS$$
$$3Mn_2SiO_4 + MnS$$
$$3Fe_2SiO_4 + FeS$$
$$3Zn_2SiO_4 + ZnS$$

wohl unrichtig[1]).

Weise immer fertig, und überzeugende Kraft besitzen diese „Übereinstimmungen" durchaus nicht. Ja, sogar gefährlich sind, wie ich angab, solche Betrachtungen, weil sie z. B. verführen, *Be* und *Al* als „sich ersetzend" und gleichwertig zu betrachten.

[1]) Einigermassen fraglich bei dem Helvin ist noch, an welches Metall der Schwefel gebunden ist. Rammelsberg schreibt die Formel $Be(Mn, Fe)SiO_4 + (MnFe)S$. Groth (Tabell. Übers. 1. Aufl.) dagegen $3(MnBeFe)SiO_4 + (MnBeFe)S$. Ich halte die Rammelsbergsche Ansicht für viel wahrscheinlicher. Bekanntlich besitzen Mangan, Eisen und Zink eine grosse Verwandtschaft zum Schwefel, während Beryllium dies nicht hat (in einer *Be*-Salzlösung verursachen Schwefelalkalien, gerade wie bei *Al*- und *Mg*-Salzen, nur einen Niederschlag von BeH_2O_2 und nicht von BeS). Es ist also viel wahrscheinlicher, dass in Helvin und Danalith der Schwefel fester gebunden ist an *Mn, Fe* und *Zn*, während das Beryllium ausschliesslich an Kieselsäure gebunden ist. Ein zweiter Grund für diese Ansicht ist, dass, wenn

Es bilden jedoch Helvin und Danalith durchaus nicht die einzigen Minerale, welche ein konstantes und einfaches Molekularverhältnis von *Be* mit den *Mg*-Metallen aufweisen, denn auch das vor einigen Jahren (1890) von Flink[1]) entdeckte Mineral Trimerit liefert hiervon ein Beispiel, indem es ein Berylliummangansilikat $BeMnSiO_4$ ist, in welchem *Be* und *Mn* wiederum zu gleichen Atomen vorkommen[2]). Dies bildet also durchaus keine isomorphe Mischung zwischen dem Mangansilikat und dem Berylliumsilikat, was ausser durch das einfache Molekularverhältnis noch durch die abweichende Krystallform sich bekundet:

---

man dies annimmt, die Summe der restierenden *Fe*-, *Mn*- und *Zn*-Moleküle in dem einfachen Verhältnis der gleichen Moleküle zu dem *Be* steht, was jedenfalls kein Zufall ist. — Was die neue Schreibweise der Helvinformel von Groth, ($MnBeFe_7Si_8O_{12}S$, betrifft, so ist diese wohl wenig empfehlenswert, abgesehen davon, dass hierin die ganz verschiedene Rolle, welche das *Mn* und *Fe* und das *Be* spielen, gar nicht berücksichtigt wird. Groth schreibt (Tab. Übers. 3. Aufl. 109): „Die beiden Minerale (Helvin und Danalith) können ihrer chemischen Natur nach nicht anders aufgefasst werden, als abgeleitet von 3 Molekülen SiO_4H_4, in welchen $10H$ durch $5\overset{II}{R}$ und $2H$ durch die zweiwertige Gruppe $-R-S-R-$ ersetzt sind." Ich gestehe, dass ich derartige Spekulationen und die Einführung der komplizierten und unübersichtlichen Helvinformel als einen entschiedenen Rückschritt betrachte gegenüber der logischen und übersichtlichen Rammelsbergschen Formel $3Be\overset{II}{R}SiO_4 + \overset{II}{R}S$. Dies ist einfach ein Additionsprodukt zwischen einem Silikat und einem Sulfid, also ganz analog, wie auch ein Silikat sich mit einem Chlorid (Sodalith) oder ein Phosphat sich mit einem Fluorid (Apatit) addieren kann, und wie auch das Krystallwasser sich einfach addiert. Es kommen mir die chemischen Gründe, weshalb Groth in den beiden letzten Auflagen seiner Tabell. Übersicht die angeführten Verbindungen nicht mehr wie früher als Additionsprodukte betrachtet, nicht überzeugend vor. Jedenfalls haben sie den grossen Nachteil, dass die frühere Übersichtlichkeit vollständig verloren geht, während sie keinen wesentlichen Vorteil bieten, sondern nur zu allerlei chemischen Spekulationen (die man vielleicht ebenso leicht durch entgegengesetzte Ansichten bekämpfen kann) Veranlassung geben. Ich habe gerade beim Helvin nachgewiesen, wie die alten, schlichten und für jeden begreiflichen Formeln den Vorzug verdienen vor den modernen.

[1]) Zeitschr. f. Krystall. **18**, 365. 1891.

[2]) Dass, wie Brögger (l. c. 385) angiebt, das spezifische Gewicht des Trimerit (3·474) genau in der Mitte zwischen dem des Mn_2SiO_4 (3·95) und dem des Be_2SiO_4 (ca. 3·0) liegt, ist wohl ein Zufall, der, wenn die Dichten dieser drei Minerale sehr exakt bestimmt werden, sich nicht bestätigen wird, indem bei einer chemischen Verbindung notwendigerweise eine Dichtevermehrung eintreten muss. Nur bei isomorphen Mischungen tritt Additivität des spezifischen Gewichtes auf. Auch die übrigen von Brögger angeführten Beispiele z. B. Dolomit etc. sind unrichtig. Schon Arzruni (Physik. Chemie der Krystalle (1893), S. 290) macht hierauf aufmerksam.

Mn_2SiO_4	(Tephroït)	Rhombisch	$a:b:c = 0{\cdot}5914:1:0{\cdot}4621$
$MnBeSiO_4$	(Trimerit)	Triklin	$= 0{\cdot}5773:1:0{\cdot}5425$
Be_2SiO_4	(Phenakit)	Hexagonal	$= 0{\cdot}5773:1:0{\cdot}4406.$

Wir haben hier also ein ganz ähnliches Verhältnis wie in der Olivingruppe zwischen Ca_2SiO_4, $CaMgSiO_4$ (Monticellit) und Mg_2SiO_4 (Forsterit), oder wie in der Pyroxengruppe zwischen $CaSiO_3$ (Wollastonit), $CaMgSi_2O_6$ (Diopsid) und $MgSiO_3$ (Enstatit), also ein Doppelsalz und zwei einfache Salze, aber ja keinen Fall von Isomorphie[1]).

[1]) Sehr diskutabel ist hier wiederum die Frage, ob hier Morphotropie zwischen den einfachen Salzen und dem Doppelsalz auftritt. Der trikline Trimerit ist pseudohexagonal, der Phenakit hexagonal, es sind jedoch auch, wenn man letzteres „durch ein orthohexagonales Axensystem $a:b:c = 1:\sqrt{3}:c = \frac{1}{\sqrt{3}}:1:\frac{c}{\sqrt{3}}$ ausdrückt“, nur die Axen a bei beiden (0·57735) übereinstimmend, die Axen c jedoch ziemlich stark abweichend (0·5425 und 0·4406; nach Arzruni soll letzteres sogar nur 0·38169 sein). Betrachtet man nun die Kombination der zwei einfachen Salze und des Doppelsalzes, so wäre man nicht abgeneigt, hier die krystallographische Übereinstimmung mit der chemischen Analogie in Verbindung zu bringen und einen gewissen ursächlichen Zusammenhang zwischen beiden zu vermuten, indem man behauptet: „Wenn auch zwischen diesen drei Salzen kein echter Isomorphismus möglich ist, so soll doch jedenfalls Morphotropie herrschen“. Ich gestehe, früher selbst mehrmals eine derartige Ansicht gehegt zu haben, bin aber allmählich hiervon zurückgekommen, wegen dem ungemein häufigen Auftreten dieser „morphotropen Beziehungen“. Man sucht solche krystallographische Übereinstimmungen immer auf bei chemisch analogen Körpern und findet sie reichlich. Niemals nimmt man sich die Mühe sie aufzusuchen bei chemisch abweichenden Körpern, wobei sie ebenso reichlich auftreten, so dass ein solcher „morphotroper Zusammenhang“ überhaupt eigentlich höchst fraglich ist. Brögger (Ztschr. f. Kryst. **18**, 377. 1890) hat uns eine derartige grosse morphotrope Reihe gegeben zwischen den Aluminaten, Ferriten, Manganiten, Boraten und Silikaten, welche auch von Arzruni in seiner Physik. Chemie der Kryst., S. 274, aufgenommen worden ist. Wenn wir hieraus aber sehen, dass nicht bloss das vorhin erwähnte $MnBeSiO_4$ und seine beiden einfachen Salze, sondern allerlei Körper (wie $BeAl_2O_4$, H_2FeO_4, $Mg_2O\,FeBO_4$, Ca_2SiO_4, Mg_2SiO_4, H_2CuSiO_4 etc.), welche eigentlich nichts gemein haben, als dass sie 4 Atome Sauerstoff enthalten, so ist nach meiner Ansicht hieraus nur ein logischer Schluss zu ziehen, nämlich: Nicht bloss dass keine Morphotropie zwischen dem $MnBeSO_4$ und seinen einfachen Salzen besteht, sondern es besteht wahrscheinlich auch überhaupt keine Morphotropie zwischen den 14 Gliedern der Bröggerschen Reihe, indem zwischen der chemischen Analogie und der krystallographischen Ähnlichkeit kein Kausalnexus oder ursächlicher Zusammenhang besteht (natürlich abgesehen von einigen Fällen echter Isomorphie, wie Mg_2SiO_4 und Mn_2SiO_4). Allmählich wird man zu der Einsicht kommen, dass alle derartigen morphotropen Beziehungen, so merkwürdig und auffallend sie in einigen speziellen Fällen erscheinen mögen, wenn man eine kleine Zahl Körper vergleicht, wahrscheinlich nichts sind als zufällige Ähnlichkeiten oder Spielereien mit Zahlen ohne wesentlichen Wert. Es löst sich vielleicht schliesslich die ganze Morphotropie in lauter Dunst und Nebel auf und ist ein nur scheinbar

Weil also das Berylliumsilikat in der Natur entweder rein auskrystallisiert als Phenakit, oder wenn es zusammen mit Metallen der *Mg*-Gruppe vorkommt (Trimerit, Helvin, Danalith), zu diesen ein einfaches und konstantes Molekularverhältnis zeigt, jedoch niemals isomorphe Mischung in mancherlei Verhältnissen[1]), glaube ich von vornherein die Isomorphie zwischen beiden als höchst unwahrscheinlich ansehen zu müssen[2]).

Es möge schliesslich noch erwähnt werden, dass ich einen wichtigen Grund gegen die Zugehörigkeit des Berylliums zu den Metallen der

existierender, jedoch in Wirklichkeit lauter illusorische Gesetzmässigkeit. Ja ich glaube, dass dies sogar für die ursprüngliche Grothsche Auffassung der Morphotropie gilt.

[1]) Vollständigkeitshalber will ich hier noch den Euklas erwähnen, ein wasserhaltiges Berylliumaluminiumsilikat mit der Formel (nach Groth, Tabell. Übers. 106) $Be\,Al.OH\,SiO_4$. Es enthält gewöhnlich einige Prozente Eisen (1—2%), welches nach Groth (l. c. 107) das Beryllium isomorph vertritt, was ihm sogar überhaupt (l. c. 6) als Beweis der Isomorphie von *Be* und *Fe* gilt. Abgesehen davon, dass es noch nicht so ganz sicher ist, ob die geringe Quantität Eisen als Oxydul vorkommt (Zirkel, Elem. d. Min., 12. Aufl., 571, giebt es als Eisenoxyd an und könnte es vielleicht als solches das Al_2O_3 isomorph ersetzen; Rammelsberg, Mineralchemie 1875, S. 583, jedoch als Oxydul), so würde auch, im Falle dies richtig wäre, die Ersetzung von *Be* durch *Fe* in einem komplizierten Silikat nichts besagen für die Isomorphie beider, ebensowenig wie die Existenz von *Ca*- und *Mg*-Granat auf eine Isomorphie zwischen *Ca* und *Mg* schliessen lässt.

[2]) Wenn es also nach obigem ziemlich sicher ist, dass das Beryllium nicht mit den Metallen der *Mg*-Gruppe isomorph ist, so steigt die Frage auf, ob das *Be* vielleicht mit dem Calcium, Strontium etc. isomorph sein könnte. Auch dies ist jedoch schon von vornherein bestimmt zu verneinen und zwar auf Grund des Minerals Herderit. Dies ist ein fluorhaltiges Phosphat von Beryllium und Calcium, und zwar stehen das *Be* und *Ca* hierin immer im Verhältnis gleicher Atome, so dass die Formel lautet: $Ca_3P_2O_8 + Be_3P_2O_8 + CaFl_2 + BeFl_2$ oder kürzer $Be_3Ca_3(PO_4)_4 + BeCaFl_4$, wie E. S. Dana (Zeitschrift für Krystall. **9**, 278. 1884) richtig schreibt. Es soll in der Herderit-Formel also nicht das *Be* und *Ca* vikarierend angenommen werden als zwei isomorphe Metalle, wie es z. B. Zirkel (Elem. d. Miner., 12. Aufl. (1885), S. 556) thut, indem er unrichtig schreibt: $(Ca,Be)_3P_2O_8 + (Ca,Be)Fl_2$. Auch in den beiden Berylliummineralien Melinophan ($Be_2Ca_2Si_3O_{10} + NaFl$) und Leukophan ($BeCaSi_2O_6 + NaFl$) soll nach den neueren Analysen von Bäckström (Zeitschr. f. Kryst. **16**, 289) das Verhältnis von *Be* zum *Ca* immer das einfache von gleichen Atomen sein, so dass auch Brögger (Zeitschrift f. Kryst. **18**, 212) hier annimmt, dass *Be* hier nicht als *Ca* ersetzend auftritt. Deshalb ist die von Groth (Tabell. Übers. der Min. 3. Aufl., S. 6) ausgesprochene Ansicht: „Das Beryllium kann sowohl durch Zink als durch Calcium isomorph ersetzt werden, wie verschiedene Silikate beweisen (Phenakit, Euklas)", nach meiner Meinung bestimmt unrichtig. Beryllium ist weder mit den Metallen der Zinkgruppe noch mit denen der Calciumgruppe isomorph, sondern steht höchstwahrscheinlich unter den bivalenten Metallen isoliert (d. h. ohne mit anderen isomorph zu sein), gerade wie dies bei dem Quecksilber der Fall ist.

Magnesiumgruppe darin erblicke, dass es kein monoklines Doppelsulfat mit K- oder NH_4-Sulfat und 6 Moleküle Krystallwasser bildet. Dieses höchst charakteristische Doppelsalz wird von den neun Mg-Metallen (Mg, Zn, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Cr) ausnahmslos gebildet. Ja sogar die sonst etwas abweichenden beiden letzten Metalle Kadmium und Chrom bilden ein $K_2SO_4 + CdSO_4 + 6aq$ und ein $K_2SO_4 + CrSO_4 + 6aq$. Das Berylliumsulfat bildet ein derartiges Doppelsalz mit $6H_2O$ nicht.

Man würde hiergegen anführen können, dass Be zwar das Hexahydrat nicht bildet, sondern dasselbe Doppelsalz mit 2 Mol. Wasser, $K_2SO_4 + BeSO_4 + 2aq$. Weiter, dass alle oben angeführten Doppelsulfate der Mg-Gruppe ausser dem gewöhnlich vorkommenden Hexahydrat auch ein Bihydrat bilden. Sie sind neuerdings von Wyrouboff[1]) untersucht worden. Es sind die Doppelsulfate $CdSO_4 + K_2SO_4 + 2aq$, $MnSO_4 + K_2SO_4 + 2aq$, $FeSO_4 + K_2SO_4 + 2aq$, die Doppelseleniate $ZnSeO_4 + K_2SeO_4 + 2aq$, $MnSeO_4 + K_2SeO_4 + 2aq$, $CdSeO_4 + K_2SeO_4 + 2aq$, das Doppelchromat $MgCrO_4 + K_2CrO_4 + 2aq$. Sie sind alle triklin. Sie entstehen fast alle bei hoher Temperatur (z. B. 60°), während bei gewöhnlicher Temperatur sich das Hexahydrat bildet. Es könnte also ganz gut sein, dass das $BeSO_4 + K_2SO_4 + 2aq$ entweder isomorph oder isodimorph in diese Reihe hineinpasste. Hiergegen ist zu bemerken, dass die angeführten Bihydrate lange nicht so charakteristisch sind für die Mg-Gruppe wie die Hexahydrate, indem sogar ein analoges Calciumkaliumchromat $CaCrO_4 + K_2CrO_4 + 2aq$ besteht. Obwohl dieses Doppelsalz auch triklin ist und Wyrouboff es als isomorph mit den übrigen betrachtet, kann ich diese Meinung nicht teilen. Es genügt nur ein Blick auf die von Wyrouboff gegebene Tabelle der Winkelwerte (l. c. 259), um zu sehen, wie stark gerade das Calciumdoppelsalz von den übrigen abweicht[2]). Ähnliches konnte auch bei dem Beryllium-

---

[1]) Bull. Soc. min. **14**, 233—282, 1891; Referat Neues Jahrb. f. Min. 1894, **1**, 8. Es sind die obenerwähnten Doppelsalze wiederum nicht aufgenommen in dem Handb. d. anorg. Chemie von Dammer, obwohl der betreffende Band im Jahre 1894, also drei Jahre nach der Publikation des Wyrouboffschen Aufsatzes, erschienen ist.

[2]) Es sei mir erlaubt bei dieser Gelegenheit aufmerksam zu machen auf den ungleichen Wert von Doppelsalzen für die Feststellung der Isomorphie von Metallen. Schon mehrmals führte ich an, dass im allgemeinen nur die einfachen Salze (ebenso wie die einfachen Oxyde, Sulfide etc.) für die richtige Ansicht der Isomorphie entscheidend sind, während bei grösserer Komplikation der Verbindungen die Entscheidung schwierig wird. So werden z. B. in ihren einfachen Salze K und Na niemals echten Isomorphismus zeigen, dagegen wohl in den

doppelsalz der Fall sein. Entscheidung kann hier nur die Untersuchung, ob gegenseitige Mischung stattfindet, bringen.

Ein weiteres Argument für die Zugehörigkeit von Beryllium zu den *Mg*-Metallen scheint die Existenz eines labilen Heptahydrats des

---

Doppelsalzen, wie Alkalithonerdesulfat (Kali- und Natronalaun) oder wie Alkalithonerdesilikat (Kalinephelin [Kaliophylit] und Natronnephelin, Kaliglimmer [Muskovit] und Natronglimmer [Paragonit]). Ebenso sind *Ca* und *Mg* nicht in den einfachen Salzen, dagegen wohl in den Doppelsalzen isomorph. So sind der Kalk- und derMagnesiagranat isomorph (diese Zeitschr. **16**, 615, Anm.), dagegen giebt es keinen Kalkspinell $CaO.Al_2O_3$, welcher isomorph wäre mit dem Magnesiaspinell $MgO.Al_2O_3$ etc. Merkwürdigerweise giebt es jedoch einige Doppelsalze, die in dieser Hinsicht eine Ausnahme machen. In erster Linie gehört hierzu die bekannte Gruppe der Doppelsulfate mit 6 Mol. H_2O: $\overset{I}{R}_2SO_4 + \overset{II}{R}SO_4 + 6aq$. Hier können die univalenten Metalle $\overset{I}{R}$ nur durch die isomorphen Metalle der Kaliumgruppe *K, Rb, Cs, Tl,* NH_4 ersetzt werden und nicht wie bei den Alaunen durch *Na*; ebenfalls die bivalenten Metalle $\overset{II}{R}$ nur durch die Metalle der *Mg*-Gruppe (*Mg, Zn, Fe* etc.) und nicht durch andere bivalente Metalle wie *Ca, Hg, Be* etc. Wir besitzen also in diesem Doppelsalze ein ausgezeichnetes Mittel zur Prüfung auf Isomorphie in zweifelhaften Fällen, wie z. B. gerade in unserm Fall, ob Beryllium zu der *Mg*-Gruppe gehört oder nicht. Die Darstellung der monoklinen Doppelsulfate mit $6H_2O$ hat sogar Vorteile über die einfachen Sulfate, indem hierbei entweder Abweichungen in der Krystallform (wie bei *Mg*- und *Fe*-Sulfaten) oder in dem Wassergehalt (wie bei Kadmium- und Zinksulfat) vorkommt, während in dem Doppelsalz alles chemisch und krystallographisch analog ist. Ja, nicht bloss für die uni- und bivalenten Metalle, sondern für die hexavalenten Metalloide der Säure ist das Doppelsalz wertvoll, was nicht bloss für *S, Se, Cr,* sondern auch für *Mo* gilt, indem bekanntlich Zepharovich durch Darstellung der isomorphen Mischungen vom Doppelmolybdat mit dem Doppelsulfat zum erstenmale die Isomorphie der Molybdate und Sulfate nachwies (vergl. diese Zeitschrift **8**, 69). Dieses Doppelsalz ist also in dreifacher Beziehung nützlich für die Isomorphie. Es soll jedoch nochmals betont werden, dass dies eine Ausnahme bildet, indem viele Doppelsalze im Gegenteil höchst gefährlich in dieser Beziehung sind und uns sehr leicht auf Irrwege führen können, indem die aus ihm abgeleiteten Ansichten nicht für die einfachen Salze gelten. Ebenso wie die vorher angeführten Doppelsalze (Alaun, Granat) gehören auch wahrscheinlich die bekannten Doppelsalze $\overset{I}{R}_2\overset{IV}{R}Cl_6$, wie K_2PtCl_6, Cs_2SnCl_6 etc., welche alle regulär krystallisieren und eine echt isomorphe Gruppe bilden, denn es ist sehr fraglich, ob alle die einfachen Tetrachloride, wie $PtCl_4$, $SnCl_4$, $PbCl_4$, $SeCl_4$, $SiCl_4$ etc. unter sich auch isomorph (resp. isodimorph, oder mischfähig) sind. Dagegen gilt für die univalenten Metalle der Rückschluss auf Isomorphie wohl, indem hierin bloss die isomorphen Elemente der Kaliumgruppe auftreten können und nicht die der Natriumgruppe (*Na, Li, Ag*). Auch für das univalente Metalloïd gilt der Rückschluss, indem nur die isomorphen Halogene *Cl, Br, J* und *Fl* in den oktaëdrischen Doppelsalzen auftreten können.

Be-Sulfats ($BeSO_4 + 7aq$) zu sein[1]), welches von Klatzo[2]) aufgefunden ist und sogar monoklin sein soll[3]). Es wäre hier eine Isomorphie mit dem monoklinen Eisenvitriol nicht unmöglich. Auch hier lässt sich von vornherein nichts dafür oder dagegen sagen.

Weil, wie ich hier auseinandergesetzt habe, nach dem Standpunkte unserer jetzigen Kenntnisse, der Isomorphismus des Berylliums mit den Metallen der Magnesiumgruppe, weit entfernt so sicher zu sein, als allgemein angenommen wird, im Gegenteil höchst unwahrscheinlich ist, habe ich mit der Absicht, zu einer möglichst endgültigen Entscheidung dieser Frage zu gelangen, mehrere Mischversuche zwischen Salzen dieser Metalle angestellt.

Es wurden hierzu besonders die Sulfate gewählt, weil sowohl die Vitriole der *Mg*-Metalle, als auch das schwefelsaure Beryllium ($BeSO_4 + 4aq$) selbst, schöne, grosse, luftbeständige Krystalle bilden. Dagegen sind andere Salze, wie z. B. Chloride, Nitrate etc., dieser Metalle meistens zerfliesslich oder bilden kleine oder faserige Krystalle.

Das schwierige bei derartigen Untersuchungen ist der Nachweis, ob die gegenseitige Mischung in Spuren oder gar nicht auftritt[4]). Weil hier der so leichte und sichere Nachweis der farbigen Mischung unter dem Mikroskop nicht stattfinden kann, da die Salze entweder farblos oder nur blass (blassblau, blassgrün etc.) gefärbt sind, so ist man angewiesen auf die makroskopische Untersuchung, nämlich auf die Isolierung der entstandenen Krystalle und die chemische Untersuchung vollkommen reiner (homogener) Partien derselben auf isomorphe Beimischung.

Wie einfach dies im Prinzip erscheinen mag, so ist eine Auslese reiner Krystalle oder ein Präparieren tadelloser Fragmente oft eine mühsame und subtile Arbeit. Zu welchen fehlerhaften Resultaten man jedoch kommt, wenn diese Arbeit nicht mit der nötigen Sorgfalt vorgenommen wird, mögen gerade die weiter unten beschriebenen Resultate Klatzos beweisen.

Wollte man ohne weiteres den ersten besten anscheinend reinen farblosen Krystall, welcher aus einer gemeinschaftlichen Lösung von Beryllium-

[1]) Das gewöhnliche stabile Sulfat ist bekanntlich das Tetrahydrat $BeSO_4 + 4aq$.

[2]) L. c. 233.

[3]) Neuerdings sogar als Mikroreaktion auf Beryllium empfohlen (Mac-Mahon, Miner. Magaz. **10**, 79. 1893. Ref. Zeitschr. f. Krystall. **25**, 292. 1896).

[4]) Findet die Mischung reichlich statt, so ist der Nachweis immer leicht.

und Kupfersulfat auskrystallisiert ist, auf die gewöhnliche Weise in Wasser lösen und mit Ammon oder metallischem Eisen auf Kupfer untersuchen, so würde man ohne Zweifel so gut wie immer eine deutliche *Cu*-Reaktion bekommen, indem kleine Mutterlaugeeinschlüsse, die dem unbewaffneten Auge kaum sichtbar sind, fast immer in einem einigermassen grossen Krystall auftreten.

Ich arbeite in solchen Fällen stets folgenderweise: Ein als möglichst rein unter den ausgeschiedenen Krystallen ausgesuchter Krystall wird, nach Abspülung in Wasser zur Reinigung der Oberfläche, mit dem Mikroskop untersucht, ob er grössere Partien enthält, welche vollkommen rein sind und also keine Mutterlauge einschliessen, oder eingewachsene andere Krystalle (letztere sind entweder an der Farbe, z. B. bei Kupfervitriol, oder, wenn ebenfalls farblos, im polarisierten Lichte zu erkennen). Man sucht jetzt die grossen absolut reinen Partien zu isolieren, indem man entweder durch Liegenlassen im Wasser auf einem Uhrglas die mutterlaugehaltigen Partien weglaugt und zu diesem Zwecke die Auflösung fortwährend unter dem Mikroskop verfolgt, oder wenn dies zu viel Zeit in Anspruch nehmen möchte und der Krystall ziemlich gross ist, ihn mit einem kleinen Hammer oder Pistill zu einigen wenigen Fragmenten zerbricht und hierunter ein tadelloses aussucht, nötigenfalls wiederum mit Weglaugen einiger Einschlüsse. Auf diese Weise bekommt man sicher ein absolut homogenes Fragment des zu untersuchenden Krystalls [1].

Weil das Fragment gewöhnlich nicht sehr gross ist, thut man gut, es nicht, wie es gewöhnlich gethan wird, in Wasser in einer Reagenzröhre zu lösen und hier Reagentien beizufügen, sondern auch diese Untersuchung auf subtilere und sicherere Weise vorzunehmen, nämlich die Lösung auf einem Objektglas in wenig Wasser vorzunehmen und die Einwirkung der Reagentien, wenn nötig, unter dem Mikroskop zu beobachten.

So wird z. B., indem ich bei dem angeführten Beispiel der Untersuchung des farblosen Berylliumsulfatkrystalls auf einen Gehalt an Kupfersulfat bleibe, das auf oben beschriebene Weise erhaltene absolut reine Fragment nach nochmaliger rascher Abspülung in Wasser und Abtrocknung in feiner Leinwand [2]) in einen auf einem Objektglas liegenden

---

[1]) Es ist dies dieselbe Methode, welche ich früher anwandte zur Erlangung absolut reinen Materials zur Bestimmung der Dichte mittels der Schwebemethode.

[2]) Ich gebrauche, wie ich schon früher (Diese Zeitschrift **3**, 513) erwähnte, zur Abtrocknung von Krystallen immer dünne und zarte Leinwand und nicht das von den Chemikern sonst allgemein angewandte Filtrierpapier, welches sich den Krystallen nur unvollkommen anschmiegt.

breiten Tropfen verdünnter Lösung von Schwefelnatrium[1]) oder von Ferrocyankalium gebracht, und man beobachtet jetzt aufmerksam die Auflösung des Fragmentes. In der K_4FeCy_6-Lösung wird bei einem konstanten geringen Cu-Gehalt sofort der braunrote Ferrocyankupferniederschlag entstehen, bei Abwesenheit desselben die Lösung klar bleiben. In der Na_2S-Lösung wird das Berylliumsalz zersetzt unter Bildung von einem weissen Niederschlag von BeH_2O_2. Ist kein Kupfer da, so ist dies rein weiss, wie man es am besten bei auffallendem Licht erblickt (wenn man das Objektglas auf einen schwarzen Gegenstand stellt)[2]). Auch die geringste Spur Kupfer giebt eine braunschwarze Verunreinigung desselben mit Schwefelkupfer (CuS).

Erst auf diese Weise kann man Gewissheit erlangen, ob die isomorphe Mischung in Spuren auftritt oder nicht.

Für die Untersuchungen der Mischfähigkeit des Berylliumsulfats mit den Vitriolen der Zinkreihe wurden folgende Kombinationen gewählt: *Be-Cu*-Sulfat, *Be-Ni*-Sulfat, *Be-Fe*-Sulfat, *Be-Mn*-Sulfat, und zwar die beiden ersten wegen der, besonders in dicken Schichten des Krystalls, intensiv blauen und grünen Farbe, die dritte wegen der leichten Analysierbarkeit mittels $KMnO_4$-Lösung und schliesslich die vierte, weil hier beide Sulfate gleich hydratiert sind (sie enthalten beide 4 Moleküle Krystallwasser), so dass, wenn sie Neigung zu gegenseitiger Mischung haben würden, diese leichter zu stande kommen würde als bei zwei ungleich hydratierten Salzen.

Schliesslich möge noch erwähnt werden, dass bei jeder Kombination die Mischungen in vier Verhältnissen dargestellt wurden und zwar durch Vermischen der konzentrierten Lösungen der beiden Sulfate in den Verhältnissen 4:1, 3:2, 2:3 und 1:4. Auch wurden jedesmal die Lösungen der beiden reinen Endglieder dargestellt und die hieraus entstandenen Krystalle immer zum Vergleich der aus den gemischten Lösungen ausgeschiedenen Krystalle herbeigezogen[3]).

[1]) Schwefelwasserstoff als Gas oder in wässeriger Lösung, obwohl sonst gut anwendbar, ist natürlich zum Arbeiten mit dem Mikroskop ganz ungeeignet, weil es die blanken Messingteile desselben bald schwärzen würde.

[2]) Man muss besonders deshalb auffallendes Licht anwenden, weil das BeO_2H_2, wie alle weissen fein zerteilten Körper, bei durchfallendem Licht bräunlich durchscheinend ist (wie es z. B. bekanntlich bei Milch der Fall ist) und somit zur Vermutung eines schwachen CuS-Gehaltes führen würde.

[3]) Wie von mir früher schon mehrmals angegeben (Diese Zeitschr. **15**, 553), betrachte ich die gewöhnlich befolgte und auch hier bei den Mischungen von *Be*-

1. Kupfervitriol — Berylliumsulfat, $CuSO_4 + 5aq - BeSO_4 + 4aq$.

Aus allen vier gemischten Lösungen erhielt ich Krystalle von farblosem Berylliumsulfat neben solchen von dunkelblauem Kupfervitriol. Beide Arten von Krystallen sahen denen der besten reinen Vitriole vollkommen ähnlich. Die ersten zeigten, sogar durch die dicksten Stellen gesehen, nicht die geringste Spur einer Blaufärbung[1]). Schon auf den ersten Blick macht es den Eindruck, dass beide Sulfate vollkommen rein nebeneinander auskrystallisieren. Die nähere Untersuchung von ganz einschlussfreien Krystallfragmenten des Berylliumsulfats auf Kupfer in der vorhin beschriebenen Weise mittels Beobachtung der Auflösung des Krystalles in Na_2S- oder in K_4FeCy_6-Lösung zeigte, dass sogar keine Spuren von Kupfer isomorph beigemischt waren.

Die Untersuchung des Kupfervitriol-Krystalls auf eine Beimischung von Berylliumsulfat konnte natürlich nicht auf ähnliche Weise stattfinden. Eine Kupferbestimmung mittels metallischen Zinks gab jedoch den vollen *Cu*-Gehalt des reinen Kupfervitriols innerhalb der Fehlergrenzen dieser Methode. Ausserdem konnten in der wässerigen Lösung der einschlussfreien blauen Krystalle, nachdem das Kupfer mittels H_2S hieraus entfernt war, keine oder nur unbedeutende Spuren von Beryllium nachgewiesen werden mittels der von Behrens angegebenen Methode (als Kalium-Beryllium-Oxalat).

Ich glaube also nach obigem bestimmt behaupten zu können: Sowohl das Kupfervitriol, als das Berylliumsulfat krystallisieren aus gemeinschaftlicher Lösung immer vollkommen rein heraus, ohne Spur von gegenseitiger Beimischung.

Sulfat mit den Sulfaten der *Mg*-Reihe von allen Forschern (Klatzo, Marignac, Atterberg) angewendete Methode des Auskrystallisierens einer Mischung gleicher Moleküle beider Salze und Untersuchung der verschiedenen Anschüsse als unpraktisch und deshalb verwerflich, obwohl ihre Nachteile mehr bei Fällen von inniger Mischung auftreten als gerade hier, wo — wie das Resultat der Versuche lehren wird — beide Salze immer ungemischt nebeneinander auskrystallisieren. Auch kann man hier, zur Erzeugung grosser Krystalle (welche besser die zur Untersuchung gewünschten homogenen Fragmente liefern) sehr gut alles vollständig auskrystallisieren lassen, während es bei Fällen von krystallinischer Mischung gerade erwünscht ist, die zuerst entstandenen Krystalle aus der Lösung zu entfernen und zu analysieren.

[1]) Diese Blaufärbung ist — wenn auch der *Cu*-Gehalt nur sehr gering ist — immer leicht an dem schwach bläulichen Ton der Krystalle zu sehen, besonders wenn man der Länge nach durchsieht, wie ich z. B. früher (Diese Zeitschrift 15, 573. 574 Anmerk.) bei den schwach *Cu*-haltigen Zinkvitriol- und Bittersalzkrystallen anführte.

Dieses Resultat steht in auffallendem Kontrast zu den Resultaten von Klatzo. Dieser fand [1]), dass aus einer Lösung, welche gleiche Moleküle Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5aq$) und Berylliumsulfat ($BeSO_4 + 4aq$) enthielt, zuerst auskrystallisierten:

A. Trikline Krystalle mit $5H_2O$ von der Form des Kupfervitriols. Sie enthielten 28·97 % CuO und 1·07 % BeO. Und nachher:

B. Quadratische Krystalle mit $4H_2O$ von der Form des $BeSO_4 + 4aq$. Sie enthielten 10·71 % BeO und 8·44 % CuO.

Er fand also schwach *Be*-haltiges Kupfervitriol und ziemlich stark *Cu*-haltiges Berylliumsulfat, also verhältnismässig reichliche gegenseitige Beimischung.

Marignac dagegen erhielt ganz andere Resultate. Dieser Forscher schreibt nämlich [2]): „Aus einer Lösung gleicher Moleküle Kupfersulfat und Berylliumsulfat krystallisiert zuerst absolut reines Kupfervitriol aus. Später erhält man ein Gemenge von Krystallen beider Salze, welche leicht an ihrer abweichenden Farbe und Krystallform zu erkennen sind. Sucht man aus diesem Gemenge sorgfältig die Kupfervitriolkrystalle aus und reinigt man ihre Oberflächen mittels mit Wasser befeuchteten Filtrierpapiers, so zeigten diese bei der Analyse nur eine unbedeutende Spur Beryllium (höchstens 0·2—0·3 %). Die gleichzeitig mit diesen gebildeten Krystalle von Berylliumsulfat scheinen bisweilen eine schwache Blaufärbung zu besitzen; zerbricht man sie aber, so erkennt man mit dem unbewaffneten Auge oder mit der Lupe immer einen eingeschlossenen kleinen Kupfervitriolkrystall. Der übrige Krystall von Berylliumsulfat ist vollständig farblos, und wenn man so einen Krystall gut gereinigt hat, so wird seine Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht merklich getrübt."

Die Resultate Marignacs stimmen also vollkommen mit den meinigen überein und stehen in vollständigem Widerspruch mit denen Klatzos.

Die Klatzoschen Resultate sind um so unbegreiflicher, als es sich hier nicht um schlecht ausgebildete Krystalle (z. B. etwa ein Filz von Krystallnadeln) handelt, welche man schwierig trennen kann, sondern um grosse, reine Krystalle, wie man sie zu dem gewünschten Zwecke besser nicht wünschen kann. Krystalle, welche, wie die von Klatzo analysierten, fast gleiche Teile Berylliumsulfat und Kupfersulfat enthalten, müssen wohl sehr inhomogen gewesen sein und beweisen die

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie **106**, 240 (1869).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (4) **30**, 54 (1873).

geringe Sorgfalt beim Analysieren derselben. Die **Klatzo**schen Untersuchungen haben also entschieden, wie auch **Marignac** hervorhebt[1], mit unglaublicher Leichtfertigkeit stattgefunden. Ich habe dies hier ausführlich auseinandergesetzt als ein nützliches Beispiel, wie wenig Wert oft derartige in der Litteratur vorkommende Angaben von isomorpher Mischung haben, und wie hier eine sorgfältige Nachprüfung fast immer dringend geboten erscheint.

2. Nickelvitriol—Berylliumsulfat, $NiSO_4 + 7aq - BeSO_4 + 4aq$.

Die vier gemischten Lösungen ergaben bei der Auskrystallisierung die gewöhnlichen rhombischen, dunkelsmaragdgrünen Nickelvitriolsäulen neben vollkommen farblosen quadratischen Berylliumsulfatkrystallen, beide in der gewöhnlichen Form der reinen Salze.

Die Berylliumsulfatkrystalle, welche sogar in ihren dicksten Teilen keine Spur von Grünfärbung zeigten, wurden in unter dem Mikroskop geprüften reinen Fragmenten in schwache Schwefelnatriumlösung gelegt. Es bildete sich hierbei nur ein bei auffallendem Licht rein weisser Niederschlag von BeH_2O_2, während eine Spur absichtlich hineingebrachten Nickelsulfats sofort einen tiefschwarzen Niederschlag von NiS hervorrief. Das Berylliumsulfat scheidet sich also aus $NiSO_4$-haltiger Lösung rein aus.

Ausgesucht reine Nickelsulfatkrystalle, welche aus den $BeSO_4$-haltigen Lösungen auskrystallisiert waren, zeigten in ihrer wässerigen Lösung mit Ammon im Überschuss keinen Niederschlag[2], so dass sie kein Beryllium enthielten.

---

[1] Nicht bloss was die angeführten *Be-Cu*-Sulfatmischungen anbetrifft, sondern überhaupt ist die **Klatzo**sche Arbeit über die Beryllerde fehlerhaft. **Marignac** fand fast jedes seiner Resultate unzuverlässig. Das von **Berzelius** und **Awdejew** dargestellte Kaliumberylliumfluorid ($BeFl_2 + KFl$) konnte **Klatzo** (l. c. 230) nicht erhalten (er fand wechselnden *Be*-Gehalt und vermutet deshalb eine mechanische Mischung der beiden reinen Fluoride), während **Marignac** (l. c. 45) fand, dass das Doppelsalz sich immer leicht in guten messbaren Krystallen abscheidet. Ebenfalls konnte **Klatzo** (l. c. 232) das Natriumberylliumfluorid ($BeFl_2 + NaFl$) nicht erhalten, während es nach **Marignac** (l. c. 48) immer leicht krystallisiert. — Schliesslich schreibt denn auch **Marignac** (l. c. 54): „Die groben Fehler, welche **Klatzo** in seinen Untersuchungen über die Doppelfluoride von Beryllium und den Alkalimetallen begangen hat, lassen berechtigten Zweifel aufkommen über die Genauigkeit der übrigen Teile seiner Arbeit (nämlich was seine sogenannten isomorphen Mischungen von Berylliumsulfat mit den Sulfaten der Magnesiummetalle betrifft).“

[2] Bekanntlich löst sich Nickelhydroxyd leicht in einen Überschuss von Ammon, Berylliumhydroxyd jedoch nicht.

Nach obigen Versuchen krystallisieren die Sulfate des Nickels und des Berylliums aus gemeinschaftlicher Lösung rein heraus, ohne Spuren von gegenseitiger Mischung.

Klatzo (l. c. 239) dagegen fand, dass aus einer gemeinschaftlichen Lösung gleicher Moleküle von Nickel- und Berylliumsulfat sich dreierlei Arten von Krystallen bildeten, und zwar:

A. Rhombische Krystalle mit $7aq$ von der Form des gewöhnlichen Nickelvitriols ($NiSO_4 + 7aq$). Sie enthielten 23·68 % NiO und 1·47 % BeO.

B. Monokline Krystalle mit $6aq$. Sie enthielten 25·02 % NiO und 1·40 % BeO.

C. Quadratische Krystalle mit $4aq$ von der Form des gewöhnlichen Berylliumsulfats ($BeSO_4 + 4aq$). Sie enthielten 8·81 % BeO und 11·21 % NiO.

Dass Klatzo dreierlei Mischkrystalle erhielt statt zwei, kommt daher, dass er keine reine wässerige Lösung, sondern eine mit freier Schwefelsäure versetzte Lösung beider Sulfate anwendete. Das freie H_2SO_4 wirkt wasserentziehend, und es bildet sich hierbei das wasserärmere Hexahydrat des Ni-Sulfats[1]). Arbeitet man mit rein wässeriger Lösung, wie ich es that, so erhält man nur das Heptahydrat.

Sind die geringen Quantitäten BeO, welche Klatzo in den beiden nickelreichen Krystallarten antrifft, noch zu entschuldigen, so ist dies nicht der Fall bei der dritten Art, welche sogar mehr NiO als BeO enthalten soll. Hier muss er offenbar sehr inhomogene Krystalle analysiert haben.

Marignac hat die Kombination Ni-Be-Sulfat nicht untersucht.

Atterberg[2]) fand, dass aus einer gemeinschaftlichen Lösung von Nickel- und Berylliumsulfat beide ungemischt auskrystallisieren.

3. Eisenvitriol—Berylliumsulfat, $FeSO_4 + 7aq - BeSO_4 + 4aq$.

War bei den beiden vorigen Kombinationen wegen der intensiven Farbe des dunkelblauen Kupfervitriols und des dunkelgrünen Nickelvitriols das Auslesen reiner Berylliumsulfatkrystalle sehr leicht, so ist dies bei dem blassgrünen Eisenvitriol nicht mehr der Fall. Dennoch kann man bei aufmerksamer Betrachtung und Vergleich leicht konstatieren, dass auch hier in allen vier gemischten Lösungen neben dem

[1]) Klatzo erhielt das Hexahydrat in der instabilen monoklinen Form. Er erwähnt auch, dass sie bald in ein undurchsichtiges Aggregat (der stabilen quadratischen Modifikation) zerfallen.

[2]) Bull. soc. chim. **24**, 358 (1875).

blassgrünen Eisenvitriol ganz farbloses Berylliumsulfat entsteht. Beide Salze hatten die Form der reinen Krystalle.

Die Prüfung, ob gegenseitige Mischung stattgefunden hatte, geschah an ausgesucht reinen und einschlussfreien Krystallfragmenten, und zwar erstens mittels Titrieren mit $KMnO_4$-Lösung. Während die blassgrünen Krystalle den vollen Eisengehalt ergaben, entfärbte die Lösung der farblosen einen Tropfen $KMnO_4$-Lösung nicht oder nur höchst unbedeutend.

Zweitens wurde die letzte Art Krystalle in eine schwache Na_2S-Lösung auf einem Objektglas getragen. Es bildete sich nur das weisse BeH_2O_2, während eine Spur $FeSO_4$-Lösung sofort einen tiefschwarzen Niederschlag von FeS gab.

Ich glaube also auch hier behaupten zu können, dass beide Sulfate aus der gemeinschaftlichen Lösung sich rein, ohne gegenseitige Mischung abscheiden.

Klatzo erhielt ganz andere Resultate. Er fand (l. c. 237), dass aus einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung gleicher Moleküle Eisenvitriol und Berylliumsulfat sich zuerst hellblau[1]) gefärbte eisenoxydulreiche monokline Krystalle (A), nachher jedoch fast farblose, gleichfalls monokline beryllerdereiche Krystalle (B) ausschieden. Die ersten (A) enthielten 12·05 % FeO und 5·73 % BeO, die letzten (B) 7·63 % BeO und 7·47 % FeO. Sowohl die erste, wie die zweite Art Krystalle enthielten sieben Moleküle Krystallwasser. Das gewöhnliche $BeSO_4 + 4aq$ entstand also nicht.

Das Auffinden der merkwürdigen Krystalle (B) ist in Übereinstimmung mit der früher von Klatzo angegebenen (l. c. 233) Existenz eines monoklinen Heptahydrats des Berylliumsulfats ($BeSO_4 + 7aq$), welches sich in stark schwefelsäurehaltiger Lösung bilden soll. Während nach ihm aus einer neutralen wässerigen Lösung von Be-Sulfat, welche ausserdem noch etwas Na_2SO_4 enthält, zuerst kleine büschelförmige, gipsähnliche, monokline Prismen eines basischen Be-Sulfats, und später erst die quadratischen Pyramiden des gewöhnlichen neutralen Be-Sulfats ($BeSO_4 + 4aq$) sich ausscheiden, soll aus einer mit vieler freien Schwefelsäure versetzten Lösung von Be-Sulfat und Na-Sulfat zuerst dasselbe basische Be-Sulfat in kleinen Büscheln und nachher grosse monokline Prismen von ganz anderem Habitus anschiessen, welche nach der Analyse $7H_2O$ enthalten sollen (gefunden 56·36 % H_2O, gefördert als Heptahydrat 54·50 % H_2O).

---

[1]) Soll wohl heissen „hellblaugrün“.

Die Klatzoschen Resultate klingen jedoch im höchsten Grade unwahrscheinlich. Erstens: wie soll sich aus einer viel freie Säure enthaltenden Salzlösung zuerst ein basisches Salz ausscheiden! Und zweitens: was das zweite wasserreiche Salz betrifft, so wirkt doch bekanntlich die Anwesenheit freier Schwefelsäure immer wasseranziehend, so dass die hieraus auskrystallisierenden Sulfate zwar wasserärmer, jedoch niemals wasserreicher sind, als die aus neutraler Lösung entstandenen. So krystallisiert Nickelsulfat mit $7H_2O$ aus neutraler, mit $6H_2O$ aus freie H_2SO_4-haltiger Lösung; Kupfersulfat mit $5H_2O$ aus neutraler, mit $3H_2O$ aus freie H_2SO_4-haltiger Lösung u. s. w.

Nur will ich erwähnen, dass bei meinen Krystallisationsversuchen von *Fe-Be*-Sulfat jede der vier Lösungen nicht ganz neutral, sondern schwach mit H_2SO_4 angesäuert war, um die unangenehme Bildung von Häutchen von gelbem basischen Ferrisulfat, welche leicht bei der Oxydation von neutraler Eisenvitriollösung an der Luft entstehen, zu verhindern. Es war jedoch dieser geringe Überschuss von freier Säure nicht genügend, um wasseranziehend zu wirken; ich bekam bei beiden Salzen dieselben Hydrate auskrystallisiert wie aus ganz neutraler Lösung.

Marignac (l. c. 55) untersuchte[1]) eine Mischung gleicher Moleküle Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7aq$) und Berylliumsulfat ($BeSO_4 + 4aq$) und fand, dass beide Salze sich (ebenso wie in der von ihm untersuchten Kombination *Cu-Be*-Sulfat) so gut wie absolut rein auskrystallisierten, höchstens enthielten sie Spuren (0·1 und 0·5 %) gegenseitiger Beimischung. Er schliesst hieraus, dass Berylliumsulfat sich nicht isomorph mit *Fe*- und *Cu*-Sulfat mischen kann und hält deshalb überhaupt die isomorphe Mischung von *Be*-Sulfat mit den Sulfaten der Metalle der *Mg*-Reihe für unbewiesen, ja sogar höchst unwahrscheinlich und erklärt, dass die Klatzoschen Resultate nur dem Mangel an Sorgfalt bei dem Auslesen homogener Krystalle für die Analyse zuzuschreiben sind.

Mit den Resultaten Marignacs stimmen also die meinigen vollständig überein.

---

[1]) Marignac hat, obwohl er es nicht ausdrücklich erwähnt, hier ohne Zweifel mit einer neutralen Lösung gearbeitet.

4. Manganvitriol — Berylliumsulfat ($MnSO_4 + 4aq$ [monoklin] — $BeSO_4 + 4aq$ [quadratisch]).

Da die Lösungen in der Sommerwärme bei ungefähr 25° auskrystallisirt waren, gehörten die gebildeten Mangansulfatkrystalle dem Tetrahydrat ($MnSO_4 + 4aq$) an, und hat man es hier also mit zwei gleich hydratierten Salzen zu thun. Wie schon vorhin erwähnt, wurde dies absichtlich gethan, weil eine isodimorphe Mischung leichter zu stande kommen konnte, als bei abweichend hydratierten Salzen, wie sie die drei vorigen Kombinationen lieferten.

Aus den vier gemischten Lösungen krystallisierten jedoch deutlich wiederum blassrote neben farblosen Krystallen, beide in der Form der reinen Salze. Obwohl auch hier die Farbe des ersteren (ebenso wie in der vorigen Kombination *Fe-Be*-Sulfat) schwach war, konnte sie doch deutlich von den absolut farblosen der letzteren unterschieden werden.

Es wurden mikroskopisch ausgesuchte und als homogen erkannte Krystallfragmente der farblosen Krystalle auf einen Mangangehalt untersucht, indem sie nach vorheriger Reinigung in destilliertem Wasser auf einem Objektglas in eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Ammon getragen wurden. Hierin lösten sie sich unter Abscheidung von einem rein weissen Niederschlag von BeH_2O_2. Jede Spur von absichtlich in die Lösung gebrachter $MnSO_4$-Lösung gab sofort einen braunschwarzen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat. Die farblosen Krystalle waren also vollkommen frei von Mangan.

Die blassroten Krystalle wurden auf einen etwaigen *Be*-Gehalt untersucht, indem ihre Lösung, nach Zusatz von viel Chlorammonium[1]) mit Ammon in Überschuss versetzt, keine oder nur höchst unbedeutende Spuren eines weissen Niederschlages von BeH_2O_2 zeigte. Ich glaube also auch hier annehmen zu müssen, dass das $MnSO_4 + 4aq$ sich chemisch rein neben dem $BeSO_4 + 4aq$ ausscheidet.

Klatzo (l. c. 237) erhielt wiederum gemischte Krystalle. Er fand, dass aus einer neutralen Lösung gleicher Moleküle Mangan- und Berylliumsulfats sich zuerst

A. blassrote, manganreiche, trikline Krystalle mit $5H_2O$ von der Form des reinen $MnSO_4 + 5aq$[2]) ausschieden. Sie enthielten 23·17% MnO und 2·73% BeO; und später

[1]) Bekanntlich verhindert Salmiak (gerade wie bei Magnesiumsalzen) bei Lösungen von Manganosalzen die Fällung als MnH_2O_2 vollständig.

[2]) Klatzo hat, obwohl er es nicht angiebt, ohne Zweifel bei einer Temperatur unterhalb 20° gearbeitet. Es entsteht dann bekanntlich immer das Pentahydrat des *Mn*-Sulfats.

B. farblose, berylliumreiche, quadratische Krystalle mit $4H_2O$ von der Form des reinen $BeSO_4 + 4aq$. Sie enthielten 10·44 % BeO und 8·41 % MnO.

Auch hier muss ich die Resultate Klatzos, wie alle seine übrigen, für unrichtig erklären.

Marignac hat diese Kombination nicht untersucht.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Klatzo auch die Kombinationen von Berylliumsulfat mit Zink- und Magnesiumsulfat untersucht und hierbei wiederum stets gegenseitige „isomorphe Mischung" konstatiert hat. Weil er jedoch schon bei dem verhältnismässig leichten Auslesen von Krystallen zur chemischen Analyse bei dunkelgefärbten Salzen, wie Kupfer- und Nickelvitriol, sehr ungenau verfahren ist, so sind selbstverständlich seine Resultate bei der Kombination zweier farblosen Salze, deren Krystalle wirklich oft schwierig (und meistens nur mittels Beobachtung in polarisiertem Licht) als homogen auszulesen sind, von vornherein als wertlos zu betrachten.

Er fand (l. c. 239), dass aus einer gemischten Lösung von *Be*- und *Zn*-Sulfat nur eine Art Krystalle entstanden, welche alle mit $7H_2O$ krystallisierten. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle enthielten 4·33 % BeO auf 17·14 % ZnO, die zuletzt ausgeschiedenen 5·62 % BeO auf 13·62 % ZnO. Die Zusammensetzung beider ist also fast vollkommen gleich.

Dies Resultat, dass also nur eine Art Mischkrystalle von gleich bleibender Zusammensetzung entstehen, klingt vollkommen unglaublich, um so mehr, als sie nach Klatzo nicht die gewöhnliche Form des Zinkvitriols besitzen sollen, sondern „gut ausgebildete Krystalle bildeten, die dem schwefelsauren Eisenoxydul in Gruppierung und Form isomorph waren".

Zur Kontrolle stellte ich auch eine derartige Lösung gleicher Moleküle Zink- und Berylliumsulfat dar und fand (wie eigentlich zu erwarten war), dass sich zuerst rhombische Säulen von Zinkvitriol mit $7H_2O$ und nachher quadratische Krystalle von Berylliumsulfat mit $4H_2O$ ausschieden. Von Krystallen, die dem Eisenvitriol ähnlich sahen, war nichts zu sehen [1]). Die Zinkvitriolkrystalle (unter dem Mikroskop

[1]) Die Bildung von monoklinen, dem Eisenvitriol ähnlich sehenden Krystallen von $ZnSO_4 + 7aq$ ist zwar nicht unmöglich (Lecoq de Boisbaudran erhielt sie bekanntlich aus einer übersättigten Lösung von Zinkvitriol in Berührung mit einem Krystall von Eisenvitriol (Bull. soc. chim. (2) 8, 3)), aus einer Lösung von *Zn*- und *Be*-Sulfat konnte ich jedoch nur die gewöhnlichen rhombischen stabilen Zinkvitriolsäulen erhalten.

in polarisiertem Licht als homogen erkannt) gaben in Wasser gelöst mit Überschuss von Ammon eine klare Lösung, während sie bei einem *Be*-Gehalt einen sich in NH_3 nicht lösenden Niederschlag von BeO_2H_2 zeigen mussten. Die Berylliumsulfatkrystalle (ebenfalls als rein unter dem Mikroskop ausgelesen) wurden in Wasser gelöst und das BeH_2O_2 mit NH_3 in Überschuss gefällt. Die filtrierte ammoniakalische Lösung gab mit Schwefelnatrium keinen Niederschlag von weissem *ZnS*. Die $BeSO_4$-Krystalle waren also zinkfrei. Auch hier findet also keine isomorphe Mischung statt.

Schliesslich untersuchte Klatzo (l. c. 241) die Kombination *Be*-*Mg*-Sulfat und fand hier, dass sich zuerst ausschieden:

A. Rhombische Krystalle mit 7 *aq*, welche dem Bittersalz ähnlich sahen. Sie enthielten 13·16 % *MgO* und 2·14 % *BeO*; und nachher:

B. Quadratische Krystalle mit 4 *aq*, welche dem $BeSO_4 + 4aq$ ähnlich sahen. Sie enthielten 11·82 % *BeO* und 4·14 % *MgO*.

Auch hier hat Klatzo ohne Zweifel unreine Krystalle analysiert. In Wirklichkeit werden beide Sulfate wohl chemisch rein nebeneinander auskrystallisieren.

Ich habe eine Mischung gleicher Moleküle *Mg*- und *Be*-Sulfat krystallisieren lassen und erhielt richtig beide Arten von Krystallen. In polarisiertem Licht als homogen ausgesuchte Krystalle des Bittersalzes gaben mit NH_3 und NH_4Cl versetzt eine klare Lösung, enthielten also kein Beryllium, während bei ausgesuchten Krystallen von $BeSO_4 + 4aq$ nach Lösung und Präzipitierung des *Be* als BeH_2O_2 mittels Überschuss von NH_3, in der filtrierten Lösung mittels Natriumphosphat kein *Mg* nachzuweisen war.

Es können also *Mg*- und *Be*-Sulfat sich nicht gegenseitig isomorph mischen[1]).

Das Endresultat der oben beschriebenen Versuche ist, dass Berylliumsulfat sich nicht im geringsten (sogar nicht in Spuren) mit den Sulfaten

[1] Wie ich vorhin erwähnte, bildet Beryllium ein Doppelsulfat mit 2 Molek. H_2O ($BeSO_4 + K_2SO_4 + 2aq$), welches analog ist mit den von Wyrouboff untersuchten Doppelsulfaten der *Mg*-Reihe mit 2 Mol. H_2O. — Es schien mir interessant, auch die Mischfähigkeit zwischen einem der letzteren und dem *Be*-Doppelsalz zu untersuchen. Weil die betreffenden Doppelsulfate des *Fe* und *Mn* nur bei hoher Temperatur (50—60°) sich bilden, wählte ich das *Cd*-Doppelsalz, dessen Bihydrat sich nach Wyrouboff (l. c. 235) schon zwischen 16° und 40° bildet. Ich liess dies Doppelsalz $CdSO_4 + K_2SO_4 + 2aq$ mit dem $BeSO_4 + K_2SO_4 + 2aq$ zusammen krystallisieren und erhielt keine Mischung.

der Magnesiumreihe mischt. Da, wie allgemein bekannt, und wie ich in meinen früheren Arbeiten nochmals ausführlich gezeigt habe, die Sulfate der *Mg*-Reihe unter sich ohne Ausnahme leicht isomorph mischbar sind, und da wir hier über den besonders günstigen Umstand verfügen, dass sowohl Berylliumsulfat, wie die Vitriole der *Mg*-Reihe grosse und leicht rein zu erhaltende Krystalle bilden, so ist der Nachweis hier ein sehr scharfer. Da ein derartiger Mangel an Mischfähigkeit unter so günstigen Umständen unmöglich zu vereinigen ist mit der Ansicht einer Isomorphie, so glaube ich mit Bestimmtheit den Satz aussprechen zu können: Berylliumsalze sind nicht isomorph mit Salzen der Metalle der Magnesiumreihe.

Die Untersuchung bei andern Salzen als den Sulfaten kam mir überflüssig vor, besonders weil diese sich in weit ungünstigerem Umstande befinden als die Sulfate. So sind z. B. die Nitrate sowohl des *Be*, als der Magnesiummetalle zerfliesslich und meistens faserig[1]). Dasselbe gilt von den Chloriden. Von einer Isolierung der Krystalle in homogenem Zustande ist hier also keine Rede und würden die Analysen der auskrystallisierten Salze wenig Beweiskraft haben.

Wie ich früher behauptet habe, ist zum strengen Beweis der Isomorphie zweier Körper, neben dem Nachweis der Mischung in stetig wachsenden Verhältnissen (entweder durch Analysieren oder durch sogen. farbige Mischung) auch noch der Nachweis, dass keine chemischen Verbindungen in festen Verhältnissen vorkommen, wünschenswert; ebenso ist bei dem Beweis der Nicht-Isomorphie ausser dem Nachweis, dass keine Mischungen stattfinden (also dass die Salze rein auskrystallisieren), noch der Nachweis von chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen (z. B. Doppelsalze) wünschenswert, weil hierdurch die Nicht-Isomorphie erst recht bewiesen wird. Ich habe deshalb versucht, derartige Doppelsalze zwischen *Be*-Salzen und Salzen der *Mg*-Metalle darzustellen. Bei den Sulfaten entstehen sie bekanntlich nicht, wie die von mir ausführlich beschriebenen Krystalle aus gemischten Lösungen beweisen. Jedoch auch bei Mischung der Nitrate resp. der

[1]) Es sei noch erwähnt, dass Marignac (l. c. 55) Berylliumnitrat mit Magnesiumnitrat zusammen krystallisieren liess und Krystalle des letzteren erhielt, welche höchstens unbedeutende Spuren Beryllium enthielten. Marignac schliesst hieraus wohl mit Recht, dass die beiden Nitrate von *Mg* und *Be* sich nicht mischen, obwohl natürlich der Beweis bei diesen zwei zerfliesslichen Salzen lange nicht so überzeugend ist, wie bei den grossen kompakten Krystallen der Sulfate. Atterberg l. c. 358 konnte sogar bei einem komplizierten Salze, dem Berylliumplatocyanür, keine Mischung bekommen mit dem analogen Magnesiumplatocyanür, obwohl nach Toczinsky beide Salze isomorph sein sollen.

Chloride des *Be* und der *Mg*-Metalle konnte ich keine deutlich von den reinen Salzen abweichende Krystalle erhalten, welche auf Doppelsalze wiesen[1]).

Es ist jedoch die Doppelsalzbildung nicht immer nötig zwischen zwei nicht-isomorphen Salzen. Obwohl der chemische Kontrast (weil sie nicht isomorph sind) entschieden besteht, kann er doch zu schwach sein zur Bildung chemischer Verbindungen.

Unter den Mineralien giebt es, wie ich vorhin angab, deutlich derartige Verbindungen nach konstanten Verhältnissen zwischen *Be* und den Metallen der *Mg*-Reihe, so dass diese den von mir nachgewiesenen Mangel an Mischfähigkeit bei den Sulfaten unterstützen und zu der Ansicht der Nicht-Isomorphie führen.

Schliesslich kann ich nicht umhin, meine Verwunderung auszusprechen, dass ungeachtet der von Atterberg bestätigten Resultate eines Forschers von der Autorität Marignacs, dennoch die Ansicht einer Isomorphie zwischen *Be* und den Metallen der *Mg*-Reihe überall angenommen worden ist, was, besonders nachdem Groth in seiner „Tabell. Übersicht der Mineralien“, 1. Aufl. 1874, hierin vorging, in allen Lehrbüchern der Mineralogie befolgt wurde. Vermutlich wird hier die Stellung des Berylliums im periodischen Systeme oberhalb des *Mg* eine Rolle gespielt haben. Dass dies zwar für die Gleichwertigkeit, jedoch nicht für die Isomorphie spricht, beweist jedoch das Zusammenvorkommen des *Ca* mit *Mg* oder des *Na* mit *K* in einer Vertikalreihe des Systems.

XXXIV.

Nachträge und Ergänzungen.

1. Ätzfiguren isomorpher Körper.

In einem früheren Aufsatz[2]) zeigte ich, dass von der Regel, dass echt isomorphe Körper ähnliche[3]) Ätzfiguren zeigen bei der Ätzung mit einem und demselben Ätzmittel, schon mehrere Beispiele (8 isomorphe Gruppen mit 30 Körpern) bestanden, während umgekehrt diese Regel

[1]) Es soll noch bemerkt werden, dass Nitrate und Chloride überhaupt nicht leicht Doppelsalze bilden zwischen gleichwertigen jedoch nicht isomorphe Metalle wie *K* und *Na*, oder *Ca* und *Mg*. Sulfate bilden hier leichter Doppelsalze.

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 624.

[3]) Ähnlich, d. h. nicht bloss übereinstimmend in der Symmetrie, sondern auch in der Gestalt analog, oder hierin nur geringe Unterschiede zeigend.

bis jetzt noch keine Ausnahme zeigte, indem die scheinbaren Ausnahmen ($CaCO_3$, $MgCO_3$; $NaCl$, KCl) nur bei solchen Körpern vorkommen, welche sowohl aus chemischen Gründen, als wegen dem Mangel an Mischfähigkeit schon bestimmt als nicht-isomorph zu betrachten wären.

Es lassen sich die damals angeführten Beispiele noch durch einige andere vermehren.

Zu der Gruppe der regulären Alaune ist noch zu fügen der Selenalaun $K_2SeO_4 + (Al_2)(SeO_4)_3 + 24aq$, dessen Oktaëderflächen nach Klocke[1]), mit Wasser geätzt, Ätzfiguren zeigten, welche ganz übereinstimmten in Gestalt und Lage mit den auf Kalialaun $K_2SO_4 + (Al_2)(SO_4)_3 + 24aq$ durch Wasser erzeugten.

Nicht bloss die reinen Karbonate $MgCO_3$ und $FeCO_3$[2]), sondern auch ihre isomorphe Mischung $(Mg, Fe)CO_3$, der sogen. Mesitinspat, zeigt nach Tschermak[3]) ähnliche Ätzfiguren. Weiter gehört zu dieser Gruppe noch das Mangankarbonat $MnCO_3$ (der Manganspat), welches nach Tschermak (l. c.) mit $MgCO_3$ und $FeCO_3$ ähnliche Ätzfiguren zeigt.

Als neue isomorphe Gruppen, welche ähnliche Ätzfiguren ihrer Glieder zeigen, kommen hinzu:

9. Die Dolomitgruppe. Nicht bloss dass, wie früher erwähnt[4]), das Doppelsalz $CaMgC_2O_6$ vollkommen abweicht von den beiden einfachen Salzen, sondern auch das mit ihm analoge Calcium-Ferro-Doppelsalz $CaFeC_2O_6$, der sogen. Ankerit, liefert nach Tschermak[5]) „beim Ätzen mit verdünnter Salzsäure asymmetrische Figuren, welche den am Dolomit beobachteten ähnlich sind und die gleiche Stellung wie diese besitzen“.

10. Die Gruppe des Kalium-Lithium-Sulfats und -Seleniats $KLiSO_4$ und $KLiSeO_4$ zeigt nach Traube[6]) ähnliche Ätzfiguren.

11. Rechtsweinsaures Antimonoxyd-Strontium und -Blei $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ und $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ gehören beide nach ihrer Krystallform in dieselbe Abteilung des hexagonalen Systems („erste

[1]) Neue Jahrb. f. Min. (1880), **1**, 160. — Klocke ätzte auch den Thalliumalaun und fand ebenso wie Baumhauer (Diese Zeitschr. **16**, 625) analoge Ätzfiguren wie bei Kalialaun.

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 606. 625.

[3]) Mineral. Mitteilgn. **4**, 112 (1881).

[4]) L. c. 606. 626.

[5]) L. c. 111.

[6]) Neues Jahrb. f. Min. (1892) **2**, 58.

hemimorphe Tetartoëdrie") und zeigen nach Traube[1]) vollständige Analogie in den Ätzfiguren.

12. Die Gruppe des Traubenzucker-Chlornatriums. Die drei Glieder dieser Gruppe:

Traubenzucker-Chlornatrium $2C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$,
Traubenzucker-Bromnatrium $2C_6H_{12}O_6 + NaBr + H_2O$,
Traubenzucker-Jodnatrium $2C_6H_{12}O_6 + NaJ + H_2O$

sind nach Traube[2]) isomorph („hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch") und zeigen ähnliche Ätzfiguren.

Wir haben also schon 12 isomorphe Gruppen mit zusammen 41 Körpern, deren Ätzfiguren das angeführte Gesetz bestätigen, so dass es jetzt wohl mit genügender Sicherheit als fest begründet anzunehmen ist[3]).

Natürlich darf man die Regel nicht umkehren und behaupten, dass Ähnlichkeit der Ätzfiguren bei zwei Körpern immer auf echten Isomorphismus deutet. So sind z. B. Kalkspat ($CaCO_3$) und Natronsalpeter ($NaNO_3$) entschieden nicht isomorph, dennoch geben sie nach Tschermak[4]) bei der Ätzung mit Schwefelsäure vollkommen ähnliche Ätzfiguren. Wenn also, wie in diesem Beispiele, aus chemischen Gründen und wegen Mangel an Mischfähigkeit zwei Körper von vornherein nicht isomorph sein können, darf die Ähnlichkeit der Ätzfiguren nicht als Beweis für Isomorphie angeführt werden.

Ein zweites interessantes Beispiel hiervon ist die Gruppe der quadratischen Bioxyde (Rutil, Zirkon, Zinnstein etc.), deren Glieder bis jetzt noch allgemein als isomorph betrachtet werden. Ich zeigte früher[5]), dass dies chemisch unmöglich war, indem Zirkon $ZrSiO_4$ als Doppeloxyd nicht mit den einfachen Oxyden isomorph sein kann[6]). Ebenso

---

[1]) Neues Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 8, 269; Zeitschr. f. Krystallogr. 24, 182.

[2]) l. c.

[3]) Dass dieser nachdrückliche Nachweis der Richtigkeit dieses Gesetzes nicht überflüssig ist, zeigte ich das vorige Mal (l. c. 606. 627), indem in tonangebenden Lehrbüchern (Zirkel, Arzruni) diese Richtigkeit bestritten wird. Auch in Dölters Chemischer Mineralogie (1890) Seite 29 findet man den Ausspruch: „Den Ätzfiguren ist daher in Bezug auf den Isomorphismus keine grosse Bedeutung beizulegen, indem z. B. beim Calcit und Siderit die Lage der Ätzfiguren verschieden, die Gestalt jedoch dieselbe ist." Hoffentlich verschwindet jetzt diese Ansicht und wird der hohe Wert der Ätzmethode für das Studium des Isomorphismus immer mehr anerkannt werden.

[4]) Miner. Mittlgn. 4, 117 (1881).

[5]) l. c. S. 620.

[6]) Nicht bloss bei den Oxyden, sondern auch bei den Fluoriden tritt dieser chemische Kontrast zwischen Zr und Si auf, wie das von Berzelius dargestellte

wie bei den Karbonaten (Dolomit $CaMgC_2O_6$) und den Silikaten (Diopsid $CaMgSi_2O_6$) muss auch hier das Doppelsalz von den beiden einfachen getrennt werden und ist eine Dreiteilung (in die drei unabhängigen Körper) unvermeidlich.

Ganz analog wie bei dem Dolomit

A. $CaCO_3$
B. $CaMgC_2O_6$, isomorph mit $CaFeC_2O_6$
C. $MgCO_3$, isomorph mit $FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$

hat man auch beim Zirkon

A. SiO_2
B. $ZrSiO_4$, isomorph mit $ThSiO_4$
C. ZrO_2, vielleicht isomorph mit ThO_2.

Das Doppeloxyd $ThSiO_4$ kommt in der Natur als Mineral, der Thorit oder Orangit, vor[1]) und ist ohne Zweifel isomorph mit Zirkon. Schon Breithaupt und Zschau gaben diese Isomorphie an:

Thorit	Quadratische Pyramide		123° 15′
Zirkon	„	„	123° 19′.

Ausser der fast vollkommenen Übereinstimmung findet nach Zschau auch parallelflächige Verwachsung beider Minerale statt.

Nach Groth[2]) wäre der Uranothorit (mit ca. 10 Prozent UO_2) wahrscheinlich eine isomorphe Mischung von $ThSiO_4$ mit dem analogen $USiO_4$, so dass dies in reinem Zustande als drittes Glied der Gruppe $\overset{IV}{M}SiO_4$ zu betrachten wäre.

Vermutlich giebt es noch eine ganze Reihe ähnlicher Doppeloxyde, wie vielleicht $SnSiO_4$, $TiSiO_4$, $PbSiO_4$, $MoSiO_4$, $RuSiO_4$ etc., und wäre es interessant, diese durch künstliche Darstellung zu erhalten.

Wir sehen jedenfalls, dass das SiO_2 zu den meisten übrigen Bioxyden in einem chemischen Kontrast steht, und dass nicht bloss von Isomorphie, sondern auch von Isodimorphie keine Rede sein kann, und dass eine „Hoffnung, dass endlich eine quadratische Modifikation der Kieselsäure entdeckt werden möge“, wie dies (wie ich früher angab)[3]) von Zirkel angenommen wurde, unbegründet ist. Ebenso, dass die von Michel Lévy und Bourgeois hexagonalen „tridymitähnlichen“ Blättchen von ZrO_2 zwar formanalog, aber niemals echt

---

$ZrSiFl_8$ (Graham-Otto, Anorgan. Chemie **2**, 1017) beweist, welches wegen des Verhältnisses gleicher Atome Zr und Si wohl sicher eine chemische Verbindung und keine isomorphe Mischung zwischen $ZrFl_4$ und $SiFl_4$ ist.

[1]) Gewöhnlich nicht ganz frisch, sondern etwas zersetzt (wasserhaltig).

[2]) Tabell. Übers. der Min. (1889) S. 39.

[3]) Diese Zeitschr. **16**, 621 Anm 2.

isomorph mit dem Tridymit sein können, wie es z. B. Zirkel[1]) anzunehmen scheint. Das SiO_2 ist, soviel wir bis jetzt beurteilen können, ein Körper, der isoliert steht und nicht isomorph ist mit den übrigen Bioxyden. Ebenso scheint die Kohlensäure CO_2 isoliert zu stehen[2]). Die Isomorphie der übrigen einfachen Bioxyde, wie SnO_2, ZrO_2, TiO_2 etc., ist natürlich möglich, jedoch muss man hier, ungeachtet der Formübereinstimmung, sehr vorsichtig sein, wenn auch hier oft Nicht-Isomorphie auftreten kann. Nur absichtlich angestellte Zusammenkrystallisierungen und Untersuchungen, ob hierbei Mischung oder Verbindung stattfindet, können uns Licht verschaffen.

Dass der Zirkon nicht mit dem Rutil und dem Zinnstein isomorph ist, wird, wie Herr Prof. Baumhauer die Güte hatte, mir brieflich mitzuteilen, auch auf krystallographischem Wege, obwohl nicht streng bewiesen, doch wahrscheinlich gemacht durch einen ziemlich konstanten Unterschied in der Krystallform, nämlich dadurch, dass bei den beiden einfachen Oxyden (Rutil und Zinnstein) Zwillingsbildung nach der Deuteropyramide $P\infty$ sehr gewöhnlich, bei dem Doppeloxyd (Zirkon) äusserst selten ist. Ausserdem kann sie beim Rutil künstlich durch Druck erzeugt werden, also ebenso wie die Zwillingsbildung nach $-\frac{1}{2}R$ beim Kalkspat leicht durch Druck zum Vorschein kommt, während das beim Dolomit nicht möglich ist.

Wie wünschenswert hier vergleichende Ätzversuche sind, zeigte ich früher[3]). Neuerdings hat H. Traube[4]) Rutil, Zirkon und Zinnstein geätzt und zwar mit einem neuen Ätzmittel, nämlich geschmolzenem Fluorkalium (KFl) oder Wasserstoff-Fluorkalium ($KHFl_2$), welche diese gegen chemische Angriffsmittel so äusserst widerstandsfähigen Minerale leicht angreift. Die Hoffnung, dass sich hier, ebenso wie bei Dolomit, Abweichungen in den Ätzfiguren zeigen werden, hat sich leider nicht erfüllt, indem die drei Minerale gleiche Ätzfiguren lieferten[5]), was jedoch, wie Traube hervorhebt, kein Recht giebt, sie für isomorph zu erklären. Es war dies also, ebenso wie das vorhin angeführte des Kalkspat und $NaNO_3$, ein Beispiel ähnlicher Ätzfiguren bei nichtisomorphen Körpern.

Dass man bei den tetravalenten Elementen Si, C, Ti, Zr, Sn etc.

---

[1]) Elemente der Min. 1885, S. 398 Anm.

[2]) CO_2 ist z. B. nicht mit SiO_2 isomorph, ebenso wie analoge Silikate und Karbonate, wie $CaSiO_3$ und $CaCO_3$ oder $MgSiO_3$ und $MgCO_3$ sich niemals isomorph mischen.

[3]) Diese Zeitschr. **16**, 623.

[4]) N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. **10**, 470. 1896.

[5]) Sie erwiesen sich nach Traube alle wie holoëdrisch-tetragonal.

sehr vorsichtig sein muss mit der Annahme von Isomorphie, und dass weder die Formübereinstimmung der gewöhnlichen quadratischen Bioxyde, noch die Existenz der regulären Doppelhalogenide, wie K_2SnCl_6, welche sie fast ausnahmslos bilden, Recht giebt zur Isomorpherklärung, gab ich schon früher an. Besonders das Silicium und seine Verbindungen scheint mit den übrigen tetravalenten Elementen „antiisomorph“ [1]), wenn dieser Ausdruck erlaubt ist, zu sein, indem häufig Neigung zu chemischer Verbindung auftritt. Nicht bloss bei *Si* und *C* tritt dies in den Elementen bei dem Siliciumkarbid *SiC*, wie ich früher zeigte [2]), stark zum

---

[1]) Während der Name „nicht-isomorph“ bloss sagt, dass Unterschied in der Krystallform besteht, wie z. B. zwischen Eisenvitriol und Bittersalz, und also Isodimorphie nicht auszuschliessen ist, und ebenso nicht Isomorphie in andern *Mg-Fe*-Verbindungen, wie $MgCO_3$ und $FeCO_3$, will der Ausdruck „antiisomorph“ von vornherein jede Möglichkeit einer Isomorphie oder Isodimorphie auch anderer einfacher Verbindungen dieser Elemente ausschliessen.

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 623 Anm. 2. Das Siliciumkarbid *CSi* bildet nicht wie angegeben rhombische, sondern nach den jüngsten Untersuchungen von Fraser (Journ. of the Franklin Institute, Sept. 1893) und von Becke (Zeitschr. f. Kryst. **24**, 537. 1895) hexagonale (rhomboëdrische) Tafeln, welche also vollkommen abweichen von den beiden Elementen *C* und *S*, die regulär krystallisieren. Obwohl hier also von Isomorphie keine Rede sein kann, liefert die krystallographische Übereinstimmung zwischen *CSi* und *C* (Diamant) augenscheinlich Grund zur Annahme von Morphotropie zwischen beiden, indem die Winkel beider (bei dem reg. Diamant 109°28′, bei dem hexagonalen $CSi = 109°33'$) sehr übereinstimmen und ausserdem die Zwillinge des *CSi* eine merkwürdige Übereinstimmung zeigen, mit der tetraëdrischen Hemiedrie des regulären Systems (Diamant wird bekanntlich jetzt allgemein als tetraëdrisch angenommen). Man würde auch hier wiederum auf den ersten Blick geneigt sein, diese Übereinstimmung zwischen *C* und *CSi* dem gemeinschaftlichen Kohlenstoffgehalt zuzuschreiben, also Morphotropie anzunehmen, was nach meiner Meinung schon von vornherein nicht erlaubt ist. Wie ich schon mehreremale behauptet habe, treten solche krystallographischen Übereinstimmungen viel zu häufig bei allerlei Körpern auf, um bei ihnen einen gemeinschaftlichen chemischen Stoff als Ursache anzunehmen. Ebensowenig würde es erlaubt sein, zwischen den hexagonalen *CSi*-Tafeln und den hexagonalen Graphittafeln Morphotropie anzunehmen. Solche Betrachtungen, wie verführerisch sie oft aussehen, sind viel zu leicht zu machen um auch nur den geringsten Wert zu haben. Becke ist auch der Annahme von Morphotropie abgeneigt und zwar deshalb, weil das Molekularvolum beider (Diamant ist hier zum Vergleich mit *CSi* nämlich als Doppelatom C_2 angenommen) so stark abweicht: bei Diamant $\frac{2 \times 12}{3{\cdot}52} = 6{\cdot}82$, bei *CSi* $\frac{40{\cdot}4}{3{\cdot}123} = 12{\cdot}90$.

Die Behauptung, dass morphotrope Körper ebenso gut wie isomorphe (obwohl nicht so ähnlich wie bei diesen) ein übereinstimmendes Molekularvolum haben müssen, ist, soviel mir bekannt, neu, und wie es bei einiger Überlegung bald klar wird, sehr wahrscheinlich auch richtig. Wenn wir Morphotropie in der

Vorschein, sondern auch bei Silicium und Titanium tritt dies auf[1], besonders in ihren Oxyden SiO_2 und TiO_2. Es wurden diese nach meiner Ansicht irrtümlicherweise fast immer als isomorph betrachtet. Dass dies nicht der Fall ist, beweist einfach das Mineral Titanit ($CaSiTiO_5$). Es ist dies keine isomorphe Mischung, sondern eine chemische Verbindung zwischen Calciumsilikat $CaSi_2O_5$ und Calciumtitanat $CaTi_2O_5$. Da das Verhältnis zwischen SiO_2 und TiO_2 hierbei konstant dasjenige gleicher Moleküle ist, können beide Oxyde von vornherein niemals isomorph sein[2].

Aus diesem Grunde muss ich auch bestimmt Widerspruch erheben gegen die Einreihung des Calciumtitanats $CaTiO_3$ (das Mineral Perowskit) in die Pyroxengruppe, wie Groth[3]) es vorschlägt, „in Anbetracht der Analogie der Zusammensetzung ($CaTiO_3$ und $CaSiO_3$) und der isomorphen Vertretung der Kieselsäure und der Titansäure". Aus dem eben beim Titanit angeführten Grunde, dass, da hier TiO_2 und SiO_2 in einem chemischen Kontrast stehen, ihre Isomorphie, resp. die der analogen Titanate und Silikate ausgeschlossen ist, soll der Perowskit

---

Bröggerschen Auffassung als Persistenz des Krystalltypus unabhängig von dem Krystallsystem oder der Symmetrieabteilung annehmen, so müsste man (wenn diese Persistenz nicht dem Zufall zuzuschreiben ist, sondern einem gemeinsamen chemischen Kern, welcher formbeeinflussend wirkt) auch „Persistenz des Molekularvolums" annehmen müssen, wobei zwar geringe Unterschiede, aber jedenfalls nicht solche bedeutende, wie bei C und CSi erlaubt sind.

[1]) Nach den jüngsten Untersuchungen Moissans (Compt. rend. 11. Févr. 1895) bildet Titan nicht bloss mit Kohlenstoff ein Titaniumkarbid TiC (welches chemisch ganz mit dem Siliciumkarbid SiC übereinstimmt und auch wohl hiermit isomorph sein wird), sondern auch ein Titansilicid $TiSi$. Auch hier deutet das einfache Verhältnis gleicher Atome auf eine echt chemische Verbindung, wofür nach meiner Ansicht auch die enorme Härte dieser Verbindung, welche der des Diamanten gleichkommt, spricht.

[2]) Groth (Tabell. Übers. d. Min. 142) behauptet, dass, auf Grund von Abweichungen in einigen Analysen von dem Verhältnis gleicher Molekel, beide Säuren einander isomorph ersetzen können. Es werden jedoch meiner Ansicht nach diese „Abweichungen", etwa wie die bei Dolomit und Zirkon, wohl auf ungenaue Analysen oder unreines Material zurückzuführen sein. — Man sage auch weiter nicht, dass der oft mehrere Prozent betragende Gehalt an TiO_2 in Silikaten, z. B. Augiten, für eine Isomorphie beider Säuren spricht. Es sind diese wiederum Fälle von komplizierten Verbindungen, in welchen sich natürlich wohl Titanate mit Silikaten isomorph mischen können (ebenso wie Ca und Mg in den Granaten). Bei den einfachen Körpern wie Perowskit und Titanit ist jedoch von einer Isomorphie von SiO_2 und TiO_2 keine Rede.

[3]) Tabell. Übers. d. Min. S. 127.

gerade ausdrücklich getrennt werden von den Pyroxenen[1]). Der von Groth angeführte Grund, dass die Axenverhältnisse von Perowskit und von den rhombischen Pyroxenen zur Ähnlichkeit gebracht werden können, wiegt bei mir nicht schwer. Jeder weiss, wie leicht dies geht. Dagegen ist die Thatsache, dass der Perowskit pseudoregulär[2]) ist, was der Wollastonit ($CaSiO_3$) und die echten Pyroxene jedenfalls nicht sind, nach meiner Ansicht ein triftiger Grund gegen die krystallographische Analogie beider. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, wie man mit etwas gutem Willen fast alles mögliche für isomorph erklären und dies sogar sowohl mit chemischen, als auch mit krystallographischen „Gründen" bestätigen kann. Hier stösst jedoch die einfache Thatsache, dass SiO_2 und TiO_2 Neigung zur chemischen Bindung haben, alle andern „Gründe" um.

Als sehr wichtig für das Studium der Isomorphie ist die Thatsache zu bezeichnen, dass die Gadolinsche Einteilung der Krystalle in die 32 theoretisch einzig möglichen Symmetrieabteilungen immer mehr Eingang findet, wie dies aus der im vorigen Jahre erschienenen 3. Auflage der „Physikalischen Krystallographie" von P. Groth hervorgeht. Es fallen hierdurch die bis jetzt gebräuchlichen Einteilungen, wie Hemiedrie, Tetartoëdrie, Hemimorphie etc., mit allen ihren Unklarheiten weg. Es ist nicht zu verneinen, dass auf rein krystallographischem Gebiete der Fortschritt ein sehr grosser ist. Es hat die Krystallographie an Eleganz und mathematischer Präzision bedeutend gewonnen[3]). Anders

[1]) Auch ist es merkwürdig, dass Perowskit, welcher gewöhnlich in Silikatgesteinen vorkommt, keine Spur SiO_2 enthält, was doch bei echter Isodimorphie der Fall hätte sein müssen.

[2]) Es wird in der letzten Zeit wohl mit Recht der Perowskit zu den regulären Körpern (mit anomaler Doppelbrechung) gestellt, z. B. in Rosenbusch, Mikr. Phys. d. Min. (1892) S. 336, ebenso wie man jetzt den Leucit wiederum als regulär annimmt (Groth, Physik. Kryst. (1895) S. 522), wenn auch der erste nicht wie der letzte beim Erhitzen isotrop wird. Es möge hier bei dem Perowskit zugleich erwähnt werden, dass die früher von mir angegebene (diese Zeitschr. **16**, 624 Anm. 2) Abweichung in der Symmetrie zwischen den Ätzfiguren mit Flusssäure und denjenigen mit Ätzkali nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung des Herrn Prof. Baumhauer nicht besteht, sondern dass, wie er fand, in beiden Fällen Übereinstimmung in der Symmetrie herrschte. Auch R. Brauns (Optische Anomalien S. 348) giebt solches an.

[3]) Bekanntlich stammt der erste streng mathematische (und zwar rein geometrische) Beweis, dass diese 32 Klassen die Gesamtheit aller überhaupt möglichen Krystallformen darstellen, von Joh. Friedr. Chr. Hessel, dem genialen, aber leider nicht genug gewürdigten Forscher, dem wir nicht bloss die erst in den letzten Jahren zustande gekommene Umgestaltung der Krystallographie,

wird die Sache vielleicht aus einem **praktischen** Gesichtspunkt. Ist bis jetzt noch die Krystallochemie auf einem für das jetzige Stadium der Wissenschaft unglaublich unfertigen Standpunkt, indem, wie ich früher hervorhob nur ein sehr geringer Teil der wichtigsten und hauptsächlichsten chemischen Körper krystallographisch gemessen, oder nur provisorisch optisch, was ihr Krystallsystem betrifft, bestimmt sind [1]), so kann man einen Seufzer

---

sondern auch das für die Mineralogie und im allgemeinen für die Isomorphie so wichtige Mischungsgesetz der Feldspate (1826) verdanken (vgl. Arzruni, Phys. Chem. d. Kryst. S. 348; auch diese Zeitschr. **14**, 41 Anm.), welches später von Tschermak neuentdeckt unter dessen Namen allgemein verbreitet worden ist. Man kann den divinatorischen Scharfblick des alten Marburger Mineralogen, „dessen Schriften", wie Arzruni (a. a. O.) mit Recht bemerkt, „das unbegreifliche Los zuteil wurde, unbekannt zu bleiben", nicht genug bewundern, wenn man bedenkt, dass seine Entdeckungen in einer Zeit gemacht wurden (in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts), wo sowohl auf krystallographischem als auch auf chemischem Gebiete ein noch so grosses Dunkel herrschte. Während also der Nachweis, dass es bloss sechs Krystallsysteme geben kann, von Bernhardi (1808; vergl. Liebisch, geometr. Kryst. 1881, S. 216) stammt, ist der Nachweis, dass die jetzigen 32 Symmetrieklassen die einzig möglichen sind, von Hessel. Der Hesselsche Beweis fiel der Vergessenheit anheim. Erst Sohncke wies 1893 darauf hin (eben wie Lemberg 1891 auf Hessels Feldspattheorie). Erst viel später wurde von Bravais, Gadolin (1871) (vgl. dessen Arbeit in den Ostwaldschen Klassikern der ex. Wiss. Nr. 75) denselben Beweis gebracht und von den jüngeren Krystallographen Sohncke, Fedorow und Schönflies vervollkommt. Nachdem Mallard und Liebisch die neuen Symmetrieklassen in ihren Lehrbüchern eingeführt hatten, ist neuerdings auch Groth beigetreten, so dass sich die neue Einteilung gut in der Wissenschaft eingebürgert hat und nur auf die praktische Durchführung in der Mineralogie und Krystallchemie wartet, was allerdings noch viel Arbeit kosten wird und kaum angefangen ist.

[1]) Während in der Zoologie, Botanik und Mineralogie eine erfreuliche Vollendung herrscht, indem die meisten und wichtigsten Tiere, Pflanzen und Mineralien genügend untersucht und beschrieben sind, ist die Unvollständigkeit in der Krystallochemie eine geradezu erstaunliche, und es zeigen sich nicht die geringsten Anzeichen, dass dieser unfertige Zustand ein Ende nehmen wird, indem man, wenn man die krystallographischen Publikationen, z. B. die Grothsche Zeitschr. f. Kryst. einsieht, von einer systematischen Durcharbeitung des Materials nichts spürt. Nur diejenigen chemischen Produkte, wie sie die Laboratorien gelegentlich als neu entdeckt liefern, werden beschrieben, besonders die organischen, deren Wert für die Krystallochemie ein sehr beschränkter ist. Möchte doch endlich diese Lücke in der Wissenschaft ausgefüllt werden, was, wenn dies durch eine Reihe fleissiger Forscher unternommen und wenn das Material in Gruppen unter sie verteilt würde, innerhalb weniger Jahre ansehnliche Fortschritte zeigen würde. Dringend nötig vor allem ist es, dass die vornehmsten anorganischen Körper krystallographisch untersucht werden, wenn hier nur provisorisch die so leichte optische Krystallsystembestimmung mittels des Polarisations-Mikroskops stattfindet und somit den unrichtigen Beschreibungen in den chemischen Lehrbüchern ein Ende gemacht wird (es ist z. B. unglaublich, was da schon nicht alles als

nicht unterdrücken bei dem Gedanken, dass jetzt alle schon krystallographisch untersuchten Körper wiederum eine vollständige Umarbeitung nach den beiden neueren Methoden (die Ätzmethode und das Kundtsche Bestäubungsverfahren mit Schwefel und Mennige) erfahren sollen, ehe sie ihre gehörige Stelle in einer der 32 Klassen bekommen.

Es kann jedoch andererseits nicht verneint werden, dass für das Studium der Krystallchemie im allgemeinen und für das des Isomorphismus insbesondere die Komplikation auf krystallographischem Gebiete eine sehr erwünschte ist.

Schon mehrmals habe ich darauf hingewiesen, dass ein Hauptmangel bei dem Studium des Isomorphismus seit Mitscherlichs Entdeckung dieser wichtigen Eigenschaft der krystallinischen Körper in dem Missverhältnis zwischen dem grossen Reichtum der chemischen Körper und der geringen Zahl der sechs Krystallsysteme besteht. Man sollte meinen, dass dieses Übel ausgeglichen wird durch die grosse Zahl der möglichen Krystallformen, resp. der möglichen Axenverhältnisse. Leider wird diese „Ausgleichung“ vollständig illusorisch gemacht durch die Willkür in der Annahme und in der Änderung der Axenverhältnisse. Besonders das letztere ist ein seit mehr als einem halben Jahrhundert mit Vorliebe betriebenes Verfahren zu dem „zur Übereinstimmung bringen“ der Krystalle. Erst in den letzten Zeiten sind die Augen der Forscher geöffnet worden für das viel zu Leichte und deshalb fast vollständig Wertlose dieses Verfahrens, wodurch man fast in jedem Falle, wenn es aus andern Gründen auch noch so unglaublich ist, eine Isomorphie heraus-

---

reguläre Würfel und Oktaëder beschrieben wird!). Ist diese Arbeit einmal vollendet, so kann die zeitraubende krystallographische Messung und Ätzuntersuchung (welche natürlich nur an einem Teil der krystallinischen Substanzen ausgeführt werden kann, weil viele Stoffe zu kleine Krystall-Individuen bilden für diese Untersuchung) ergänzend nachfolgen. Wird die Sache energisch angegriffen, so könnte innerhalb ein Dutzend Jahre der jetzige unfertige Zustand der Krystallochemie aufgehoben sein. Im Jahre 1875 hat Groth (im Vorwort zu der ersten Auflage seiner Physikalischen Krystallographie) uns eine „vollständige chemische Krystallographie“ versprochen. Jetzt lesen wir in seiner jüngsten Auflage (1895) (Vorwort S. IX), dass der Verf. hofft „in den nächsten Jahren diese Arbeit ihrer Vollendung näher zu führen“. Wir haben bis jetzt nur die gute, jedoch in mancher Hinsicht heute unvollständige Rammelsbergsche Krystallchemie, deren anorganischer Teil schon vom Jahre 1881 datiert und die jedenfalls, besonders was Litteraturangaben betrifft, vorzügliche Physik. Chem. der Krystalle von Arzruni, obwohl diese selbstverständlich keine erschöpfende Beschreibung der krystallinischen Körper enthalten konnte. Hoffentlich entschliesst sich Herr Groth jetzt bald zu einer, wenn auch nur teilweisen, Publikation seiner grossen Arbeit.

klügeln kann. Glücklicherweise scheint diese verderbliche Spielerei mit Zahlen, welche unbegreiflicherweise so lange ihre Herrschaft in der Krystallochemie hat führen können, jetzt im Aussterben begriffen.

Während letztere also ein willkürliches und gefährliches Hilfsmittel ist, wodurch der Nachweis der Isomorphie eigentlich vollkommen in der Macht des Rechners liegt, ist um so mehr jedes unabhängige Hilfsmittel mit Freude zu ergreifen. Als solches ist sowohl die Mischfähigkeit der krystallinischen Körper als auch ihre genaue Symmetriebestimmung mittels der Ätzmethode und des Bestäubungsverfahrens anzusehen.

Die durch die letztere Methode hervorgerufene Komplikation, wodurch eigentlich die Zahl der unabhängigen Krystallklassen von 6 auf 32 gebracht worden ist, bildet ein wünschenswertes Gegengewicht gegen die grosse Zahl der chemischen Körper.

Dass sie uns schon mehrmals Dienste geleistet und die bis jetzt krystallographisch vereinigten Körper (wie $NaCl$ und KCl, oder wie $CaCO_3$, $CaMgC_2O_6$ und $MgCO_3$ etc.) getrennt hat, wie dies schon aus rein chemischen Gründen notwendig war, hob ich früher hervor.

Dass sie uns jedoch bisweilen auch im Stiche lassen wird, wie z. B. in den vorhin erwähnten Fällen von Rutil und Zirkon, wo die chemisch notwendige Trennung leider nicht durch die Ätzmethode bestätigt wird, ist selbstverständlich aus dem früher angeführten Grunde, dass gegenüber den 32 Krystallabteilungen die unabsehbare Menge der chemischen Körper steht.

Für die Isomorphie wird jetzt wohl als ein Grundgesetz angenommen werden können, dass echt isomorphe Körper notwendig zu einer und derselben der 32 Symmetrieabteilungen gehören müssen. Es wird hierdurch der vage und elastische Ausdruck: „Isomorphe Körper müssen „krystallographisch analog“ sein“, bedeutend eingeengt und präziser.

Bekanntlich bestand das Gesetz schon früher, obwohl in sehr unvollkommener Form: Man meinte, von zwei isomorphen Körpern könnte der eine nicht holoëdrisch, der andere nicht hemiedrisch sein, oder zu zwei verschiedenen Arten von Hemiedrie gehören. Die erste wichtige Anwendung hiervon machte wohl Groth in seiner Tabellarischen Übersicht, 1. Aufl. 1874 [1]), wo es zum ersten Male mit Erfolg angewendet und ziem-

---

[1]) Wir finden z. B. in dieser ersten Auflage (1874) den Ausdruck: „weil die Hemiedrie bei isomorphen Körpern gleich zu sein pflegt“ (Vorwort S. XVI). Es wird weiter die Differenz in der Hemiedrie bei jeder isomorphen Reihe streng im Auge behalten, z. B. die Glieder der regulären Zinkblendegruppe alle tetraëdrisch-hemiedrisch, die der Pyritgruppe pentagonal-hemiedrisch etc. (Dass Groth mit dem

lich streng durchgeführt wurde. Es war jedoch damals sehr unvollkommen (nur beschränkt auf reguläre und hexagonale Körper), indem man z. B. von Hemiedrie in den übrigen Systemen, z. B. dem monoklinen und rhombischen, kaum eine Ahnung hatte und auch den so wichtigen Einfluss der Hemimorphie nicht einsah.

Überhaupt galt es damals noch für eine empirische Regel.

Erst Sohncke hat 1879 in seiner klassischen Arbeit[1]) die allgemeinere Ansicht ausgesprochen: „Isomorph sind zwei Substanzen, wenn sie in krystallisiertem Zustande kongruente oder nahezu kongruente Strukturformen besitzen (unter „Strukturformen“ die regelmässigen Punktsysteme verstanden).“

Auch Ostwald hat in der 2. Auflage seiner Allgemeinen Chemie (1891) S. 950 die hohe Bedeutung dieser Sache eingesehen, indem er sagte: „Ein Umstand, der früher häufig übersehen wurde, ist in neuester Zeit in den Vordergrund getreten. Während man sonst von vornherein keinen Grund sah, dass nicht z. B. jeder regulär krystallisierende Stoff mit jedem andern regulär krystallisierenden, wenn nur die übrigen Bedingungen erfüllt sind, isomorph sein könnte, ist gegenwärtig mehr und mehr die Erkenntnis durchgedrungen, dass für diese Frage nicht die üblichen sechs Krystallsysteme in Frage kommen, sondern die 32 durch ihre Symmetrieverhältnisse unterschiedenen Geschlechter. Es scheint ausgeschlossen zu sein, dass z. B. ein holoëdrischer regulärer Stoff mit einem pentagonal-hemiedrisch regulären im eigentlichen Sinne isomorph sein könne. Wenn sich ein solcher Satz allgemein bestätigte, so würde er ein sehr ausgiebiges Hilfsmittel abgeben, um wahre Isomorphie von scheinbarer, von Isogonismus und Morphotropie u. s. w. zu unterscheiden.“

Systematisieren hierbei oft zu weit ging und Körper wie Speiskobalt $CoAs_2$ und Pyrit FeS_2, welche aus chemischen Gründen unmöglich isomorph sein können, doch als solche annimmt und sie nun auch derselben Art Hemiedrie (pentagonalhemiedrisch) zuweist, während hier ein abweichendes logischer wäre, erwähnte ich früher: Diese Zeitschr. **14**, 16, 19). Auf S. 77 sagt Groth: „Der Antimonnickelglanz $NiSSb$, welcher nach Zepharovich tetraëdrisch-hemiedrisch krystallisiert, ist wohl der einzige bestimmte Fall der Zugehörigkeit zweier isomorpher Körper zu zwei verschiedenen Arten von Hemiedrie.“ (Auch hier ist die Abweichung in der Hemiedrie logischer, als die von Groth gewünschte Übereinstimmung.) Damals (1874) stand also die Regel, dass isomorphe Körper einer und derselben Art Hemiedrie angehören sollen, schon ziemlich fest. Mir ist es unbekannt, ob vor Groth dieses Gesetz bestimmt ausgesprochen worden ist. — Es wird z. B. weder von Rammelsberg (Mineralchemie 1875) noch von G. Rose (Das krystallochemische Mineralsystem 1852) erwähnt.

[1]) Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur 1879.

Ob wir nun jetzt gerade imstande sind, den „Grund“ dieser Thatsache einzusehen, ist fraglich. Nach meiner Ansicht ist es bis jetzt nur ein empirisches Gesetz, das vorläufig nur auf Beobachtung einiger Fälle (besonders in regulären und hexagonalen Systemen) und einer darauf folgenden Generalisation auf alle 32 Klassen beruht, und welches vielleicht am besten wie folgt zu formulieren ist, indem man den Ausdruck „Isomorphie“ ganz weglässt und sagt: „Zwei Körper, welche zu zwei verschiedenen der 32 Krystallklassen gehören, können sich nicht innig mischen.“ Einzusehen, dass dies logisch notwendig ist, ist nicht leicht. *NaCl*, *KCl* und *RbCl* bilden alle drei reguläre Würfel, welche auch vollkommen würfelig spaltbar sind. Man kann annehmen, dass die Krystallelemente bei allen drei ebenfalls kleine Würfel sind. Sieht man ab von dem Unterschied im Molekularvolum und nimmt man also bei allen drei die Krystallbausteine als gleich grosse Würfel an, weshalb würde dann nicht ein holoëdrisches Würfelchen von *NaCl* zwischen den hemiedrischen Würfelchen von *KCl* aufgenommen werden können, ebenso wie letztere sich leicht fügen zwischen den hemiedrischen Würfelchen des *RbCl*? Man hat also hier eine blosse Beobachtung der Thatsache, dass *KCl* und *NaCl*, welche nach den Ätzfiguren abweichend symmetrisch sind, sich nicht mischen, aber von einem „Begreifen“ ist keine Rede[1]).

[1]) Ich möchte zugleich hinzufügen, dass überhaupt die Bedingungen zur krystallinischen Mischung uns ein Rätsel sind und nicht bloss nicht von „Begreifen“, sondern sogar nicht von „Ahnen“ hier die Rede sein kann. Dass die Krystallbausteine zweier sich innig mischender Körper in dem Winkel oder in der Grösse gleich oder fast gleich sein müssen, ist begreiflich für den Geist: bei einigermassen starker Abweichung in Form oder Grösse würde der Aufbau der Krystalle nicht oder mit starken Spannungen zu stande kommen können. Wenn aber z. B. wie im regulären System die Winkel der Krystallelemente notwendig gleich sind und man absichtlich diejenigen Körper auswählt, welche gleiche oder fast gleiche Molekularvolumen besitzen, warum macht dann der Unterschied in der Symmetrie die innige Mischung unmöglich? Dies ist, was wir oben sahen. Man kann jedoch noch weiter gehen: Man sucht Körper aus, bei denen 1. Krystallsystem, 2. Krystallklasse und 3. Molekularvolum übereinstimmen; werden sich dann diese immer mischen? Die Erfahrung antwortet nein. Lässt man diese zu zweien aus einer gemeinschaftlichen Lösung krystallisieren, so mischen sich nur die chemisch analogen Körper. Nimmt man z. B. vier Körper aus der 28. Krystallklasse Groths (der tetraëdrisch-pentagonal-dodekaëdrischen Klasse des regulären Systems), z. B. Baryumnitrat (BaN_2O_6), Strontiumnitrat (SrN_2O_6), Natriumchlorat ($NaClO_3$) und Uranylnatriumacetat ($Na(UO_2)[C_2H_3O_2]_3$), und lässt man diese jedesmal zu zweien gemeinschaftlich auskrystallisieren, so beobachtet man, dass isomorphe Mischung nur bei den beiden ersten, welche chemisch analog sind, auftritt, dass die andern edoch jede für sich rein auskrystallisiert. Diese nicht wegzuleugnende „chemische Wahl“ ist uns ein vollkommenes Rätsel. Bestand diese nicht, so würden

Der Nutzen der Ätzmethode für die Isomorphie ist jedoch nach meiner Ansicht ein viel grösserer, als die blosse Zuweisung zu einer der 32 Klassen, indem, wie ich vorhin zeigte, die Ätzfiguren zweier echt isomorphen Körper (auf analogen Krystallflächen) nicht bloss die gleiche Symmetrie, sondern auch gleiche Gestalt haben müssen bei Anwendung eines und desselben Ätzmittels. Der „Habitus“ der Ätzfiguren spielt hier, weil sie für ein bestimmtes Ätzmittel auf eine bestimmte Krystallfläche eines chemischen Körpers eine konstante ist und immer mit Sicherheit zurückkehrt, eine grosse Rolle (z. B. viel grösser, als der so veränderliche äussere Krystallhabitus der Körper). Ist deshalb der Unterschied in der Gestalt der Ätzfiguren zweier Körper beträchtlich, so wird ihre Isomorphie sehr bedenklich. Wir betreten hier allerdings ein schwieriges Gebiet, weil kleine Differenzen allerdings auftreten können, wenn sie sich nur innerhalb der Mischungsreihe ausgleichen. Die Erfahrung lehrt uns an den vorhin angeführten 12 isomorphen Gruppen mit den 41 Körpern, dass echt isomorphe Stoffe wirklich ähnliche Ätzfiguren zeigen. Nur in zwei Fällen (K- und NH_4-Dihydrophosphat und Fluor- und Chlorapatit), welche von mir früher erwähnt sind [1]), ist Abweichung konstatiert. Bei allen übrigen ist die Ähnlichkeit jedoch nachgewiesen und besitzen wir hier somit eine genügend solide Basis, um die Ätzmethode als zuverlässiges Hilfsmittel im Falle zweifelhafter Isomorphie anwenden zu können [2]).

---

die sich mischenden Körper chemisch die buntesten Abwechselungen darbieten und die ganze Isomorphie eine nur physikalische Eigenschaft sein, ohne chemische Gesetze, wie dies bekanntlich von der französischen Schule (Mallard, Wyrouboff etc.) behauptet wird, welche die Isomorphie nur physikalisch aufgefasst haben will („L'isomorphisme est un phénomène d'ordre purement physique“). Die deutschen Forscher haben sich wohl immer dieser Auffassung der Isomorphie zu einer physikalischen Eigenschaft widersetzt und die tiefe chemische Bedeutung, welche schon Mitscherlich sofort bei der Entdeckung darin erkannt hat, allein gelten lassen, wenn diese auch in ihrer reinen und strengen Form noch nicht genügend ausgesprochen ist. Es bildet diese rätselhafte „chemische Wahl“ beim Zusammenkrystallisieren eben das chemische Geheimnis der Isomorphie, welches wir zwar wiederholt beobachtet haben und auch generalisieren können auf analoge Fälle, aber wobei wir uns immer recht klar machen sollen, dass von einem „Begreifen“, dass so etwas logisch notwendig ist, bei unserer jetzigen Kenntnis noch keine Rede sein kann.

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 630.

[2]) Natürlich muss man bei dem Ziehen von Schlussfolgerungen aus den Ätzresultaten mit einiger Überlegung zu Werke gehen und immer in Betracht ziehen, ob die untersuchten Körper stark chemisch abweichen. Ist dies nicht der Fall, z. B. bei KCl und $RbCl$ bei der Ätzung mit Wasser, so kann man ganz ähnliche

Wie wertvoll die Ätzmethode noch sein kann zur Korrigierung unrichtiger aus der äusseren Krystallgestalt abgeleiteter Schlüsse, zeigt die jüngste Arbeit Traubes[1]. Bis jetzt ist immer angenommen worden, dass die geometrische Ausbildung und die Ergebnisse der Ätzversuche miteinander im Einklang stehen sollen. Fehlt z. B. konstant die Hälfte der Flächen einer Krystallform, so sollen auch die Ätzfiguren diese Hemiëdrie aufweisen (z. B. bei Dolomit). Ist das eine Ende eines Krystalls konstant abweichend von dem andern, so sollen auch die Ätzfiguren z. B. auf der einen *oP*-Fläche abweichend sein von der auf der andern und deshalb auch so die beobachtete Hemimorphie bestätigen (z. B. bei Turmalin). Bis jetzt hat man keine Ausnahme von der Regel gefunden[2]. H. Traube gebührt das Verdienst, mehrere Ausnahmen aufgefunden zu haben. So ist Kupferoxydul (Cu_2O) nach der Krystallflächenverteilung (nach Miers) plagiedrisch-hemiedrisch, nach den Ätzfiguren von Traube sicher holoëdrisch. Phosgenit ($PbCO_3 + PbCl_2$), welcher nach der Krystallform (nach Goldschmidt) tetragonal-trapezoëdrisch-hemiedrisch sein soll, ist nach den Traubeschen Ätzfiguren jedoch holoëdrisch. Dass in solchen Fällen die Symmetriebestimmung nach der Ätzmethode zuverlässiger ist als die nach der äusseren Krystallform, hierin würde man Traube wohl recht geben. Auch für die Isomorphie ist diese Thatsache wichtig: soll etwa die äussere Form mit der erwarteten Isomorphie nicht in Übereinstimmung stehen, so wird eine Prüfung mit der Ätzmethode ausschlaggebend.

Sehr interessant für das Studium der Isomorphie ist gerade einer der von Traube untersuchten Fälle, nämlich der des Wulfenit ($PbMoO_4$) und Scheelit ($CaWO_4$). Beide Minerale sind tetragonal, gehören aber ihren Krystallformen nach zu zwei verschiedenen Symmetrieabteilungen dieses Systems. Groth[3] stellt den Wulfenit in seine 10. Klasse (hemi-

Ätzfiguren erwarten. Bei Körpern wie $NaCl$ und $AgCl$ (Ätzmittel: NH_3-haltiges Wasser) oder Li_2S und Cu_2S (Ätzmittel: chlorhaltiges Wasser), welche sehr gut isomorph sein können, ist die Einwirkung des Ätzmittels eine so verschiedene (bei $NaCl$ wirkt das Wasser lösend, bei $AgCl$ das NH_3; bei Li_2S das Wasser, bei Cu_2S das Chlor), dass man sich über stark abweichende Ätzfiguren gar nicht zu wundern braucht und hieraus jedenfalls nicht auf die Nicht-Isomorphie schliessen soll.

[1] Neues Jahrb. für Min. Beil.-Bd. **10**.

[2] Dass anscheinend vollflächige Krystalle sich bei der Ätzung als hemiedrisch erweisen, wie z. B. bei dem KCl, dem Nephelin und KH_2PO_4, ist natürlich keine Ausnahme, wie es die umgekehrte Erscheinung wohl sein würde.

[3] Physik. Krystallogr. (3. Aufl.) 412.

morph-hemiedrisch) und den Scheelit[1]) in die 13. Klasse (pyramidal-hemiedrisch). Diese Trennung stammt erst aus den letzten Zeiten, denn früher sind beide Minerale stets als isomorph betrachtet worden[2]). Der Unterschied beruht auf dem Vorkommen der Hemimorphie bei dem Wulfenit und dem Fehlen derselben bei dem Scheelit. Traube (l. c. 457) fand jedoch, dass erstens die Hemimorphie bei dem Wulfenit nur eine scheinbare ist, indem erstens dieses Mineral (ebenso wie der Scheelit) mittels des Kundtschen Bestäubungsverfahrens keine elektrische Erregbarkeit zeigte und zweitens, weil die Ätzfiguren[3]) derselben der pyramidalen Hemiedrie entsprechen. Weil dieser also mit der Symmetrie des Scheelits übereinstimmt (welche ebenfalls von Traube durch Ätzung geprüft und als richtig befunden wurde), ist die alte Ansicht der direkten Isomorphie zwischen Wulfenit und Scheelit richtiger als die neue der Isodimorphie.

Ich möchte jedoch diese Isomorphie noch nicht als so ganz sicher annehmen. Obwohl die Zugehörigkeit beider Minerale zu einer und derselben Krystallklasse nicht angezweifelt werden darf, ist der Beweis, dass die Ätzfiguren bei beiden auf analoge Krystallflächen von derselben Ätzflüssigkeit auch ähnlich sind, von Traube nicht gegeben. Wulfenit und Scheelit haben gewöhnlich einen ganz verschiedenen Habitus, indem der erstere meistens tafelförmige, nach oP entwickelte, letzterer gewöhnlich spitzpyramidale Krystalle besitzt. Diesen Unterschied zeigten auch die von Traube geätzten Krystalle, so dass beide Minerale vollkommen verschiedene Krystallflächen hatten (beim Wulfenit oP, P; beim Scheelit $P\infty$, ∞P). Die Ätzung auf einer künstlich angeschliffenen Basisfläche bei Scheelit zum Vergleich mit der auf oP des Wulfenits ist von Traube nicht ausgeführt. Ausserdem kommt, wenn auch die Hemimorphie des Wulfenits nur eine scheinbare sein mag, die verschie-

---

[1]) L. c. 421.

[2]) Naumann-Zirkel, Elemente der Min. (1885), S. 507. — Groth, Tabell. Übers. der Min. (1889) S. 60.

[3]) Als wichtiges Beispiel des früher von mir besprochenen Einflusses (Diese Zeitschrift **16**, 631) der Ätzmittel auf die Ätzfiguren darf noch beiläufig erwähnt werden, dass bei Anwendung von Kalilauge die Kanten der Ätzeindrücke mit den Kanten der $oP:P$ einen Winkel von 60° bildeten, dagegen bei Ätzung mit Natronlauge einen Winkel von nur 50°. Diese uns vollkommen rätselhafte Abweichung bei zwei so analogen Ätzmitteln stimmt also vollkommen mit der von Baumhauer erwähnten „Drehung" der Ätzfiguren bei Änderung des Ätzmittels bei der Ätzung von Apatit mit allmählich verdünnten Säuren (Diese Zeitschr. **16**, 632). Die Erscheinung ist um so auffallender, als Traube fand, dass die Salpetersäure ganz genau wie KHO den Winkel von 60° lieferte.

dene Ausbildung der beiden Endigungen bei Wulfenitkrystallen sehr häufig vor, während sie bei Scheelit immer fehlen, und ist überhaupt der Habitus der Krystalle beider Minerale ein ziemlich abweichender (obwohl Übergangsformen vorkommen), so dass ich Zweifel an der Isomorphie für berechtigt und hier eine Isodimorphie innerhalb einer und derselben Krystallabteilung für nicht unmöglich halte. Wir berühren hiermit wiederum eine für die Isomorphie prinzipielle Frage, nämlich die Wichtigkeit des Krystallhabitus für die Isomorphie. Ich hoffe, später Gelegenheit zu haben, die nach meiner Ansicht wichtige und bis jetzt zu sehr als nebensächlich aufgefasste Gleichheit des Krystallhabitus isomorpher Körper zu besprechen.

Es zeigen jedenfalls die Untersuchungen Traubes, welche wichtige Korrektionen die Ätzmethode in unsere jetzigen als fest angenommene Ansichten bringen kann, und wie heutzutage ein erfolgreiches Studium der Isomorphie ohne fortwährende Kontrolle mittels der Ätzmethode nicht mehr denkbar ist.

2. Anomale Mischungen.

Das klassische Beispiel einer innigen Mischung eines anorganischen Salzes mit einem organischen Farbstoff, nämlich die von de Senarmont nachgewiesene Rotfärbung des $SrN_2O_6 + 4aq$ mittels Campescheholzextrakt[1]) wurde längere Zeit als das einzig bekannte angeführt. Erst in neuer Zeit sind hierzu einige weitere Beispiele gekommen, z. B. die von Seherr-Thoss nachgewiesene Mischung von Ammoniumphosphat und Hämatoxylin[2]) und die von mir[3]) beschriebene Färbung von K_2SO_4 mit Bismarckbraun, von KNO_3 mit Nigrosin, von $(NH_4)NO_3$ mit Indulin, von $BaCl_2 + 2aq$ mit Wasserblau[4]). Es existiert dennoch ein längst bekanntes, obwohl niemals angeführtes Beispiel, nämlich das oktaëdrische Arsentrioxyd (As_2O_3), welches nach Scheurer-Kestner beim Aus-

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 608; **14**, 38.

[2]) L. c. **14**, 38.

[3]) L. c. **12**, 616.

[4]) Die viel zahlreicheren Beispiele anormaler Mischungen von organischen krystallinischen Körpern mit organischen Farbstoffen, wie Rohrzucker durch Kongorot (Ambronn), oder die vielen Beispiele, welche Lehmann uns gab, von Färbung organischer Krystalle mittels Anilin- und Fettfarben (l. c. **14**, 34), gehören natürlich nicht hierher. Ich will noch nebenher erwähnen, dass wir, so viel mir bekannt, noch kein Beispiel besitzen von einer Färbung einer organisch-krystallinischen Substanz durch einen anorganischen Farbstoff. Höchstwahrscheinlich wird man jedoch auch hiervon Beispiele antreffen.

krystallisieren allerlei Pflanzenfarben mit grosser Leichtigkeit aufnimmt. Es möge hier wegen der grossen Wichtigkeit, welche nach meiner Ansicht solche innige Aufnahmen fremder Körper in das Krystallgefüge für unsere noch so mangelhafte Kenntnis der Struktur der Krystalle besitzen, die Beschreibung dieser Färbung in dem Gmelin-Krautschen Handbuch der anorganischen Chemie, welches nach mehrjähriger Unterbrechung vor kurzem (1896) wieder fortgesetzt worden ist, folgen. Die betreffende Stelle[1]) lautet:

„Arsenige Säure vermag beim Krystallisieren aus salzsauren organische Farbstoffe haltenden Lösungen einen Teil des Farbstoffes aufzunehmen. Scheurer-Kestner (Répert. chim. appl. (1862), 406) beobachtete bei Darstellung von arsensaurem Kali tesserale gelbbraune Oktaëder von arseniger Säure über ungefärbten Krystallen von arsensaurem Kali. Die Färbung wird durch Umkrystallisieren aus Salzsäure schwächer, verschwindet jedoch nicht. Beim Sublimieren tritt unter Abscheidung von Kohle Entfärbung ein. Aus mit Fernambukholz, Kurkuma oder Indigoschwefelsäure gefärbten salzsauren Lösungen von arseniger Säure scheidet sich letztere in roten, gelben oder blauen Krystallen ab, während die Mutterlauge fast farblos wird.“

Das Chlorammonium NH_4Cl, welches sich so gern mit allerlei andern Metallchloriden mischt, hat auffallenderweise wenig Neigung, sich mit organischen Farbstoffen zu mischen, wie ich dies für Anilinfarbstoffe früher[2]) zeigte, indem es immer farblos auskrystallisierte.

Dennoch ist ein Beispiel bekannt von inniger Mischung von Salmiak und organischen Körpern. Der Salmiak, welcher aus unreinen Lösungen dieses Salzes, wie sie die Leuchtgas-Fabriken liefern, auskrystallisiert, ist immer dunkelbraun gefärbt[3]) und nicht farblos. Auch ist es nicht ausgeschlossen, dass Salmiak mit Pflanzenfarbstoffen, welche vielleicht leichter als Anilinfarbstoffe aufzunehmen sind, Mischungen eingeht.

Bei Gelegenheit meiner Versuche über künstliche Färbung anorganischer Salze mittels organischer Farbstoffe traf ich bisweilen die Erscheinung an, dass Salze, welche in reiner Lösung kompakte Krystalle bilden, bei Gegenwart organischer Körper in der Lösung eine eigentümliche Zerfaserung zeigten, wie z. B. K_2SO_4 mit Bismarckbraun[4]), was auch Lehmann bei Mischung organischer Krystalle mit organischen Farb-

[1]) Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie II, 2, 561 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. 12, 613.
[3]) Weletzien, Ann. Chim. Pharm. 91, 299 (1854).
[4]) Diese Zeitschr. 12, 615.

stoffen (z. B. Bernsteinsäure mit Nigrosin etc.) mehrmals beobachtete[1]) und lange zuvor auch schon de Senarmont[2]), indem er zeigte, dass Salze wie Salpeter in mit Pflanzenfarben gemischten Lösungen faserige Struktur bekamen[3]).

Diese eigentümliche Erscheinung, dass gewisse Verunreinigungen der Lösung Ursache sind, dass sich die Krystalle nur faserig abscheiden können, ist wahrscheinlich nicht ohne Bedeutung in der Mineralogie. Es geht dies hervor aus einer interessanten Arbeit des Herrn H. Vater[4]). Während Calciumkarbonat $CaCO_3$ aus reinen Lösungen immer als kompakte Kalkspatrhomboëder auskrystallisieren, bilden sich, wenn die Lösung organische Substanzen enthielt, faserige, garbenförmige Aggregate. Es sind dies dieselben Gebilde, welche Rose früher als Aragonit beschrieben hat. Vater zeigte, dass sie nach sorgfältiger spezifischer Gewichtsbestimmung mittels der Schwebemethode in Thouletscher Lösung genau die Dichte des reinen Kalkspats zeigten (während bekanntlich der Aragonit eine hiervon stark abweichende Dichte hat).

Vater hält diese eigentümliche „Zerfaserung“ bei Anwesenheit fremder Substanzen in der Lösung für eine analoge Erscheinung, wie die oben erwähnte Zerfaserung des Kaliumsulfats durch Bismarckbraun.

Nach meiner Ansicht lassen sich die Vaterschen Resultate erweitern auf viele andere faserige Minerale. Es ist eine allgemein bekannte, aber bis jetzt noch vollkommen rätselhafte Erscheinung, dass viele Minerale, welche man gewöhnlich als kompakte und sogar grosse Krystalle antrifft, in einzelnen Fällen eine feinfaserige Ausbildung erhalten, die mit der ersten Ausbildung im vollkommenen Widerspruch steht. Ich weise z. B. auf das faserige Steinsalz, den faserigen Quarz, den Fasergips, den faserigen Schwerspat; ja sogar der Bleiglanz kann faserig (als sogen. Bleischweif) auftreten. Besonders bei regulären Körpern, wie Steinsalz und Bleiglanz, ist eine derartige faserige Ausbildung höchst auffallend. Weiter ist die Frage, ob nicht die Asbestbildung eine ähnliche Ursache hat. Obwohl das Mineral (bekanntlich besteht es aus Tremolith, also eisenfreie oder -arme Hornblende) allerdings Neigung zu stenglicher Ausbildung hat, kommen doch an sich schon kompakte Krystalle vor (ebenso wie beim Aktinolith), und ist

---

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 546.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **41**, 319 (1854).

[3]) Ich schrieb dieses früher (Diese Zeitschr. **12**, 607) irrtümlicherweise den abwechselnden Schichten von flüssiger und fester Substanz zu. Es ist diese Erklärung nicht richtig, indem hier wahrscheinlich eine echte Faserung vorliegt.

[4]) Zeitschr. f. Krystallogr. **24**, 366.

die Bildung derartiger haardünner Nadeln vermutlich wohl der Anwesenheit einer Verunreinigung der Lösung zuzuschreiben, welche die Bildung dickerer Stengel unmöglich machte[1]).

Zu erwähnen ist weiter die faserige Struktur der Muschelschalen, welche statt aus kompaktem Kalkspat (den man bekanntlich auffallenderweise in Enkriniten-Stielen antrifft, welche rhomboëdrisch spalten) aus dünnfaserigem Kalkspat besteht (welche man auch vielleicht oft unrichtig als Aragonit gedeutet hat, ebenso wie den Roseschen künstlichen Aragonit). Wenn ein Tier $CaCO_3$ abscheidet, so ist dies nicht amorph, sondern echt krystallinisch, wie die Untersuchung im polarisierten Licht zeigt. Dass es anstatt grobspatigen Kalkspat feinfaserig ist, ist vielleicht nur dem Reichtum an organischen Substanzen der Flüssigkeiten zuzuschreiben.

Jedenfalls wird, wenn uns auch die richtige Einsicht in die Zerfaserung noch versagt ist[2]), manche Erscheinung in der Mineralogie hierdurch etwas weniger rätselhaft.

---

[1]) Vielleicht ist die Erscheinung, dass in Quarz eingewachsene Minerale eine ähnliche sehr starke Zerfaserung zeigen, auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen. Ich weise auf die bekannten Beispiele von Rutil (cheveux de Vénus), Turmalin, Epidot, Göthit, Asbest, Antimonglanz etc., welche in dem Quarzkrystall fast stets faserig eingewachsen sind. Hier sind die angeführten Körper mit einem Überschuss von SiO_2 zugleich in der Lösung gewesen, und ist das vielleicht Ursache, dass sich keine kompakten Krystalle der Einschlüsse haben bilden können.

[2]) Ich möchte folgende Erklärung versuchsweise geben: Wie ich schon mehrmals angegeben habe (diese Zeitschr. **9**, 278—292; N. Jahrb. f. Min. 1895, **2**, 195), wächst ein Krystall nicht von Anfang bis ins Unendliche mit gleicher Geschwindigkeit (d. h. der Stoffabsatz pro Quadrateinheit der Oberfläche der Krystalle in einer genauen Zeiteinheit) fort, in welchem Falle wir alle möglichen krystallisationsfähigen Substanzen in ungeheuer grossen Krystallen bekommen könnten, sondern der Krystall fängt an mit einer sehr grossen Geschwindigkeit zu wachsen, welche jedoch sich bald verringert und schliesslich ganz aufhört trotz reichlichster Nahrungszufuhr. Das Wachsen des Krystallindividuums geht immer schwieriger vor sich, je grösser es wird. Dies führt uns zu der Annahme einer Grenze der Grösse der Krystallindividuen, welche für jede krystallinische chemische Substanz einen bestimmten charakteristischen Wert hat und eine sogenannte dimensionale Konstante dieser Substanz bildet, welche ebenso kennzeichnend für sie ist, als die Grenze der absoluten Grösse für jedes erwachsene Tier oder Pflanze und ebenso wichtig wie jede seiner physikalischen Konstanten, wie seine Dichte, seine Farbe, sein Lichtbrechungsvermögen etc. Wenn also die Krystallisationskraft bei ungestörter Krystallisation schon abnimmt vom Centrum bis zur Peripherie, so soll, wenn die Krystallisation gehemmt wird, das Aufhören des Wachsens viel eher stattfinden; es bilden sich im letzten Falle kleinere Individuen. Anstatt eines grossen kompakten Krystalls bilden sich Aggregate kleinerer Krystalle; ist die Krystallisations-

Sehr interessant sind weiter die Vaterschen Untersuchungen mit Bezug auf die anomalen Mischungen. Das Calciumkarbonat scheint sich nach ihm beim Auskrystallisieren äusserst gern mit gewissen organischen Substanzen zu mischen[1]), selbst wenn diese in minimaler Quantität vorhanden sind, so dass es sozusagen die organische Verunreinigung einer Lösung festlegt. Bekanntlich ist es sehr schwer, die wässerigen Lösungen der Reagentien oder Chemikalien absolut frei von organischen Substanzen zu halten (wie die oft beobachtete Bildung von schleimigen Fäden, welche in mehreren Salzlösungen, z. B. von Kalisalzen oder von Phosphaten entstehen). Sowohl aus der Luft, als auch aus den ursprünglich bei der Darstellung in den chemischen Fabriken angewendeten hölzernen Krystallisationsgefässen stammen organische Stoffe. Die bis jetzt allgemein verbreitete Ansicht, dass derartige organische Substanzen

---

kraft, wie bei den meisten nicht regulären Körpern, sehr verschieden nach der Hauptaxe und senkrecht darauf, so sind die kleinen Individuen dünne Stengel resp. Fasern, welche natürlich parallel orientiert sein können; es entsteht ein faseriges Aggregat statt des kompakten Krystalls. Dass die dilute Mischung von Farbstoff, d. h. die Aufnahme von krystallographisch vollkommen abweichenden Körpern zwischen den Krystallbausteinen des Krystalls nicht förderlich sein wird für das gewünschte parallele Orientieren der Bausteine, ist einleuchtend. Es entsteht durch die eingeschlossenen fremden Gäste eine gewisse Spannung im Krystallgefüge, welche der Krystallisationskraft, d. h. dem parallel orientierten Absetzen von konzentrischen Schichten, viel Widerstand bietet. Dass faserige und keine körnige Aggregate bei diesem Prozess entstehen, ist selbstverständlich, weil der hemmende Einfluss der Farbstoffe viel stärker wirken wird auf die schwache Krystallisationskraft senkrecht auf die Längsaxe als auf die starke parallel dieser. Rätselhaft ist nur, dass reguläre Körper, wie Steinsalz und Bleiglanz, bei welchen es keine Bevorzugung einer Krystallaxe giebt, ebenfalls faserig ausgebildet sein können. Es ist aus obigem einleuchtend, dass zu dieser „Zerfaserung" oder Abnahme der Grösse der Krystallindividuen die dilute Mischung oder innige Aufnahme des Farbstoffs im Krystallgefüge Bedingung ist. Diese fremde Substanz kann hierbei oft nur spurenweise aufgenommen werden, so dass chemische Analysen sie nicht oder kaum nachweisen können, und sie also, wenn die Verunreinigung farblos ist, nicht vermutet werden kann. Ist sie jedoch gefärbt, wie bei K_2SO_4 und Bismarckbraun, so tritt sie deutlich zum Vorschein. Rätselhaft ist jedoch, dass durchaus nicht jede Verunreinigung Zerfaserung zur Folge hat, z. B. bei der bituminösen Färbung der Minerale tritt sie nicht auf. Dass weiter eine Hemmung der Krystallisation durch fremde Körper, wenn diese nicht aufgenommenen werden im Krystallgebäude, keine Zerfaserung hervorruft, ist ebenfalls deutlich. So tritt bei Krystallisationshemmung durch Verdickungsmittel, wie arabischer Gummi, Gelatine, Glycerin etc., zwar Skelettbildung, jedoch keine Zerfaserung auf.

[1]) Dilut gefärbter gelber Kalkspat kommt in der Natur vor, wie ich früher (Diese Zeitschr. **12**, 601) erwähnte. Gefärbter Aragonit ist sehr häufig: gewöhnlich gelb, jedoch kommen auch grüne und blaue vor.

sich leicht bei dem Umkrystallisieren entfernen lassen, indem sie in der Mutterlauge sich ansammeln, ist nach unsern jüngsten Erfahrungen eine irrtümliche. Es scheinen sich mehrere dieser organischen Substanzen nicht bloss mit den ausgeschiedenen Krystallen innig zu mischen, sondern sie werden sogar gierig aufgenommen und konzentrieren sich somit, anstatt in der Lösung, in den Krystallen, so dass Umkrystallisieren fast eher die Lösung als die Krystalle reinigt. Ein sehr gutes Beispiel hiervon ist das oben angeführte des Salmiak, welcher braun aus dem teerhaltigen Waschwasser der Leuchtgasfabriken auskrystallisiert. Vater fand, dass aus den gewöhnlichen (d. h. nicht vorher absichtlich von jeder Spur organischer Substanz gereinigten) Reagentien der Kalkspat meistens gelblich auskrystallisiert, und dass diese Färbung unter dem Mikroskop nicht einem Pigment zuzuschreiben, sondern eine vollkommen dilute war. Vater hält diesen Farbstoff für eine sogen. Humussubstanz, welche in winzigen Quantitäten in der Lösung vorhanden war und sich in den Kalkspatkrystallen konzentrierte. Auch G. Rose erhielt bei seinen Versuchen faserige Calcitkrystalle, welche an den Endigungen dunkel gefärbt waren (Vater, l. c. 403); auch diese Farbe stammt sicher von organischer Substanz her, indem Rose mit Wasser, welches nicht ganz rein war, gearbeitet hat[1]).

Eine zweite von Vater nachgewiesene Erscheinung, welche nicht bloss für die Kenntnis der anomalen Mischungen, sondern überhaupt für die der Struktur der Krystalle von der höchsten Bedeutung ist, ist die fast unglaublich klingende, aber von genanntem Forscher mit genügender Sicherheit beobachtete und beschriebene Thatsache, dass fertige Krystalle fremde Körper, z. B. Farbstoffe, aufnehmen können, während wir bis jetzt nur Beispiele besassen eines Festlegens von Farbstoffen während der Krystallisation. Diese sogen. Permeabilität der Krystalle ist von Vater ganz zufällig entdeckt worden. Er brachte seine künstlich dargestellten Kalkspatkrystalle in eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, ein bekanntes Hilfsmittel, um der störenden Totalreflexion derselben zu entgehen und so schärfer beobachten zu können. Er wählte hierzu die Thouletsche Flüssigkeit, also eine

---

[1]) Das von Rose angewendete Wasser (in welchem die Reagentien zur Kalkspatabscheidung gelöst wurden) war sogar derartig unrein, dass sich bei einem seiner Versuche die sogen. „Priestleysche Materie“ absetzte. Es ist dies der bekannte grüne, schleimige Überzug auf feuchten Steinen oder an der Innenwand hölzerner Krystallisationsgefässe, in welchen Wasser längere Zeit steht. Sie besteht unter dem Mikroskop aus kleinen Algen und Infusionstierchen (Vater, l. c. 403. 381 Anm.).

Lösung von HgJ_2 in KJ-Lösung. Er fand, dass, wenn die farblosen Kalkspatrhomboëder längere Zeit in dieser Lösung gelegen hatten, sie gelb bis braun gefärbt waren. Dies wurde noch deutlicher, wenn die Krystalle mit der Thouletschen Lösung gekocht wurden. Nicht bloss die von Vater künstlich dargestellten Calcitkrystalle zeigten diese Erscheinung, sondern auch kleine Spaltungsrhomboëder, durch Zertrümmerung von farblosem isländischen Kalkspat erhalten. Bringt man die gelbbraun gefärbten Krystalle mit verdünnter NH_3 in Berührung, so färben sie sich blau, also auch hierbei dringt das NH_3 in den Krystall hinein. Dass die Färbung sowohl bei den gelben als bei den blauen Krystallen eine vollkommen dilute war, zeigte nicht bloss die Untersuchung unter dem Mikroskop, sondern auch der sehr starke Pleochroïsmus. Es ändern die gelben Krystalle bei Drehung über dem untern Nicol von farblos (oder blassgelb) bis braun, die blauen von farblos bis himmelblau (l. c. 395. 397). Bringt man die gefärbten Krystalle in Wasser, so wird hierdurch der Farbstoff „ausgelaugt“ und sie werden wiederum farblos. Wir haben hier also das erste sicher nachgewiesene Beispiel des Eindringens eines Farbstoffs in einen Krystall[1]). Es bildet

[1]) Früher (Diese Zeitschr. **12**, 603 Anm. 3) erwähnte ich einen ähnlichen Fall, dass Quarzkrystalle künstlich rot gefärbt wurden, und hielt die Sache für unwahrscheinlich. Jetzt erscheint sie in einem ganz anderen Lichte. — Höchstwahrscheinlich haben wir auch hier die Erklärung des Entfernens der gelben Farbe von Kap-Diamanten durch einen Farbstoff, welcher Komplementärfarbe zeigt (eine alkoholische Lösung von Anilinviolett). Auch dies ist, wenn man den Diamant als impermeabel betrachtet, fast unglaublich. Dennoch ist diese Fälschung der Diamanten eine Thatsache und hat sie vor einigen Jahren in den Juwelierskreisen grosses Aufsehen erregt. Jetzt erscheint sie mir nicht ganz unmöglich. Vielleicht sind sogar mehrere Edelsteine auf diese Weise künstlich zu färben. Vor einigen Jahren behauptete Jannettaz (Bull. Soc. Min. **14**, 65. 1893), dass der Kunstgriff des Entfärbens des gelben Diamanten einfach darin bestand, dass man nur auswendig etwas violetten Farbstoff (z. B. einen Tropfen Anilintinte) anbrachte. Dieser violette Stich wurde ins Innere reflektirt und auf diese Weise genügend die gelbe Farbe kompensiert. Überhaupt ist dies keine neue Erfindung, indem man bei alten türkischen Diamanten in der Fassung immer etwas blauen Farbstoff angebracht findet (J. l. c.). Ja sogar erwähnt Jannettaz, dass die Entfärbung des Diamanten mittels Indigo schon von einem Alchymisten des 17. Jahrhunderts (Ferrandus Imperatus 1695) erwähnt worden ist; auf welche Weise, ist jedoch nicht deutlich aus der angeführten Stelle ersichtlich. Ich muss gestehen, dass ein derartig alter und ziemlich unschuldiger Kunstgriff, als die auswendige Applizierung von etwas blauem oder violettem Farbstoff, welcher wohl jedem Juwelier bekannt sein wird und sofort durch Abwischen der Diamanten mit einem feuchten Tuch zu beseitigen ist, wohl kaum eine „Fälschung“ genannt werden und nicht so grosses Aufsehen erweckt haben kann. Ich glaube dagegen, dass ein wirkliches Eindringen des violetten Farbstoffes (vielleicht durch Kochen des Dia-

dies zugleich ein interessantes Beispiel des Diffundierens einer festen Substanz in eine andere, was also ein weiteres Beispiel ist für die von van't Hoff[1]) angegebenen sogenannten „festen Lösungen“.

Wie gesagt ist diese Permeabilität von Krystallen von sehr grosser Bedeutung für unsere Ansichten über Krystallstruktur. Möchte man auch geneigt sein eine wasserklare, fehlerfreie Krystallplatte, welche unter dem Mikroskop sogar bei stärkster Vergrösserung nicht die geringste Inhomogenität zeigt, als ebenso undurchdringlich für Gase und Flüssigkeiten zu halten, wie einen amorphen Körper, z. B. eine Glasplatte, so lehrt uns die Erfahrung, dass der Unterschied ein beträchtlicher ist. Während wir die auf zahllosen Beobachtungen im Laboratorium beruhende feste Überzeugung haben, dass Glas nicht permeabel ist, indem man in Glasgefässe allerlei gefärbte organische oder anorganische Stoffe bringen und sogar erhitzen kann, ohne dass das Glas selber gefärbt wird, oder indem man allerlei Gase in Glasröhren führen, ja sogar stark erhitzen kann, ohne dass eine Spur davon durch das Glas diffundiert, ist dies bei einem Krystall nicht anzunehmen. Schon die zahlreichen Beobachtungen von Mallard, Rinne und Friedel zeigen, dass Zeolithkrystalle, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, Wasserdampf entweichen lassen und wiederum aufnehmen können. Reduktions- und Oxydationsvorgänge von Krystallen in heissem Wasserstoff oder Sauerstoff (z. B. Braunfärbung von Olivin durch Oxydation in der Luft[2]) etc.) beweisen, dass Gase leicht durch das Krystallgebäude zirkulieren (diffundieren) können, und hierin sogar chemische Prozesse sich abspielen können, ohne dass das Krystallgebäude zerstört wird. Ob dies auch mit Flüssigkeiten der Fall ist, ist noch nicht sicher nachgewiesen[3]),

---

mants in der violetten Lösung, wodurch die Fugen des Krystallgebäudes sich weiter öffnen) durchaus nicht unmöglich ist.

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 322 (1890). — O. Lehmann (Wied. Ann. **54**, 47. 1894) findet die van't Hoffsche Annahme der Diffusion fester Körper in festen Körpern unwahrscheinlich. Wir haben bei den Vaterschen Versuchen doch jetzt Beweise hiervon; denn ich glaube nicht, dass man annehmen soll, dass die braunen Körper in flüssiger Form oder als wässerige Lösung in den Krystall dringen. — Ob man diese Erscheinung identifizieren kann mit der Aufnahme von Wasserstoff in Palladium, kommt mir zweifelhaft vor: das *Pd* bildet natürlich als *Pd*-Blech keinen Krystall, sondern ein Aggregat von Krystallen. Ob wirklich das Eindringen von Farbstoff in Krystalle mit der Oberflächenabsorption oder Adsorption, wie von Gasen und Farbstoffen auf Kohle, zusammenhängt, ist ebenfalls noch fraglich.

[2]) Vergl. Thaddéef, Zeitschr. f. Krystallogr. **26**, (1896).

[3]) Vielleicht deutet das Auslaugen des gelben Farbstoffes der Vaterschen Kalkspatkrystalle in Wasser und das Blauwerden desselben in verdünnter NH_3-Lösung auf ein Eindringen von Flüssigkeiten in die Krystalle.

aber für feste Körper hat Vater wohl den ersten Beweis erbracht. Wahrscheinlich ist folgende Anschauung richtig. Während bei einem amorphen Körper, z. B. Glas, die Moleküle kleine Kugeln sind, die wenig Zwischenraum lassen, ist ein Krystall aus viel grösseren Krystallbausteinen [1]) zusammengesetzt, zwischen welchen auch viel grössere Zwischenräume vorkommen, welche den Fugen zwischen den Bausteinen einer Mauer zu vergleichen sind.

Es ist wünschenswert, dass die Vaterschen Beobachtungen fortgesetzt werden und z. B. farblose Kalkspat- und Quarzkrystalle oder Fragmente derselben in allerlei farbige Lösungen gebracht werden, um zu sehen, ob sie Farbstoff aufnehmen können. Möchte sich dies bestätigen, so würden uns viele Erscheinungen in einem andern Lichte vorkommen, z. B. könnte die bituminöse Färbung von vielen Mineralen, z. B. Rauchtopas, Amethyst, violetter Flussspat ganz gut dadurch verursacht sein, dass der ursprünglich farblose Krystall aus den Gewässern (oder vielleicht sogar aus den Gasen) Kohlenwasserstoffe aufnahm und die Färbung somit eine nachträgliche ist.

Eine weitere Frage ist, woraus der braune Körper besteht, welcher Kalkspat aus der Thouletschen Flüssigkeit aufnimmt. Vater (l. c. 398) vermutet eine Quecksilberverbindung. Ich halte die Aufnahme von freiem Jod (welches bekanntlich gewöhnlich die Lösung von $HgJ_2 + 2KJ$ verunreinigt, wenn sie nicht absichtlich vorher durch Schütteln mit metallischem Quecksilber gereinigt worden ist) für nicht ganz unmöglich. Dass auch hier wieder der Kalkspat nicht jede fremde Substanz aufnimmt, beweist die Thatsache, dass er in der Kadmiumborowolframatlösung oder in Bromnaphtalin rein bleibt.

Unter den anomalen Mischungen, welche bei den Mineralien vorkommen, mögen noch folgende erwähnt werden.

Die gelbe und braune Zinkblende wird gewöhnlich als eine isomorphe Mischung von farblosem ZnS und braunem FeS betrachtet [2]), und ist dies für die meisten dunklen Blenden auch wohl richtig. Einige

---

[1]) Die natürlich wiederum aus kleinen Kugeln zusammengesetzt sind. Diese sind nach meiner Ansicht nicht identisch mit den chemischen oder Gasmolekeln, sondern Komplexe dieser letzteren.

[2]) Der an und für sich undurchsichtige FeS (Magnetkies, resp. Troïlit), welcher sogar in den dünnsten Schliffen oder in dem feinsten Pulver keine Farbe in durchfallendem Lichte zeigt, zeigt durch „Verdünnung“ mit dem farblosen ZnS seine eigentliche braune Farbe.

gelbe Blenden sollen jedoch nach Ad. Schmidt[1]) ihre Farbe durch Erhitzen verlieren, indem diese durch organische Substanzen bedingt wird, welche sich beim Erhitzen sogar deutlich durch den Geruch verraten.

Auch das bekannte ungewöhnlich starke Zerknistern der Zinkblende beim Erhitzen, wobei diese zu dem feinsten Pulver zerfällt, ist wohl einschlossenem Kohlenwasserstoff zuzuschreiben, der auch hier nicht (wenigstens nicht ganz) als mikroskopisch sichtbare Gaseinschlüsse, sondern sicher teilweise als „feste Lösung", d. h. im Krystallgefüge aufgenommen wird, ohne dass dies sichtbar ist. Ich bemerke beiläufig, dass auch das starke Zerknistern anderer Mineralien (z. B. Bleiglanz, Steinsalz etc.) derartigen „gelösten" Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben ist.

Ein anderes Beispiel wären die schön rot gefärbten Wulfenite ($PbMoO_4$), welche nach Rose und Schrauf von einem Chromgehalt herrühren (welcher dann als isomorph beigemischter $PbCrO_4$ vorhanden war). Jost zeigte, dass jedoch viele lebhaft rot gefärbte Wulfenite vollständig chromfrei waren, so dass, wie Groth (Tab. Übers. 1889, S. 60) richtig bemerkt, Chrom nicht die Ursache der roten Färbung ist, sondern ein organischer Stoff viel eher anzunehmen ist, wie denn auch nach Ochsenius die orangefarbigen Wulfenitkrystalle von Utah im Sonnenlichte rasch bleichen (vgl. Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie (1885), S. 508).

Die bituminösen Färbungen kommen noch sehr oft bei den Mineralien vor: besonders Edelsteine danken ihnen meistens ihre Farben. Früher erwähnte ich schon mehrere Beispiele[2]). Es mögen noch der gelbbraune Topas und der gelbe Phenakit erwähnt werden. An und für sich sollen sie farblos sein (sie enthalten keine Spur Eisen). Die Farbe verlieren sie beim Erhitzen und im Sonnenlicht vollständig; der braune Topas verdankt also ebenso wie der violette Amethyst seinen Wert als schön gefärbter Edelstein ausschliesslich etwas Bitumen[3]).

Weiter übt das Sonnenlicht seine chemische Wirkung aus auf andere so gut wie sicher durch Bitumen gefärbte Minerale, wie der blaue

---

[1]) Ad. Schmidt, Die Zinkerzlagerstätten von Wiesloch. 1881. Vergl. auch Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie (1885), S. 336.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 600.

[3]) Fast ausnahmslos steht noch in den chemischen Lehrbüchern zu lesen, dass Amethyst ein „durch Mangan gefärbter Quarz" ist (z. B. Graham-Otto **2**, 958). Hoffentlich wird endlich dieses „Märchen aus alten Zeiten", welches eine unglaubliche Lebenskraft besitzt, verschwinden und nicht in jeder neuen Auflage wiederholt werden.

Cölestin[1]), das blaue Steinsalz, der blaue Flussspat. Blassrosenroter Zirkon wird im Sonnenlicht weiss, der dunkelrote Zirkon (Hyazinth) braun, Rosenquarz weiss, roter Diamant farblos (vergl. Roth, Allgem. und chemische Geologie **1**, 42. 1879). Ob der schwarze Zinnstein auch nicht teilweise dem Bitumen seine Farbe zu danken hat, ist nicht sicher. Nicht bloss, dass die schwarze Farbe nicht gut durch ausschliessliche Beimischung des roten Fe_2O_3 erklärt werden kann, sondern auch das Verhalten in der Hitze spricht hiergegen. H. Traube (Neues Jahrbuch f. Min. Beil.-Bd. **10**, 475. 1896) glühte schwarzen Zinnstein von Graupen im Erzgebirge und beobachtete, dass die schwarze Farbe überging in bräunlichrot, gelbrot und schliesslich in hellgelb. Vermutlich hat man hier also eine Färbung durch Bitumen und Eisenoxyd zugleich. Beim Erhitzen verschwindet das erste und bleibt der geringe Eisengehalt als gelbe Färbung zurück. In dieser Hinsicht (der Färbung durch Bitumen) wäre also der schwarze oder rauchgraue Zinnstein mit dem grauen Rauchquarz zu vergleichen. Merkwürdig ist weiter, dass hellgelber Zinnstein nach Traube so stark dichroïtisch sei, während die rötlichen Zinnsteine es nicht sind (dies scheint darauf hinzudeuten, dass die Ursache der Färbung in beiden Fällen eine andere ist, weil bei einem und demselben Farbstoff der Dichroïsmus mit der Intensität der Farbe stärker werden sollte).

In einer meiner vorigen Arbeiten zeigte ich, dass Zinnstein und Rutil sehr merkwürdige Beispiele von anomalen Mischungen darboten.

[1] Die blaue Farbe des Anhydrids ($CaSO_4$), Cölestins ($SrSO_4$) und Schwerspats ($BaSe_4$) wird, wie ich früher hervorhob (Diese Zeitschrift **12**, 605), mit Recht organischen Substanzen zugeschrieben, was durch die obenangeführte Zerstörung der Farbstoffe im Sonnenlichte sehr wahrscheinlich gemacht wird. Ich will jedoch bemerken, dass neuerdings L. Michel (B. S. M. **11**, 182. 1888) die analogen Seleniate dargestellt hat und zwar auf feuerflüssigem Wege (Schmelzen von Alkaliseleniat mit $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ in Hellrotglühhitze), so dass jeder Gedanke an organische Substanz ausgeschlossen ist. Dennoch erhielt Michel das $BaSeO_4$ und das $SrSeO_4$ sowohl in farblosen als in himmelblauen Krystallen, welche sogar stark pleochroïtisch waren (von blau bis farblos). Das $CaSeO_4$ und $PbSeO_4$ erhielt er dagegen nur in farblosen Krystallen. Alle diese Seleniate waren vollständig isomorph mit den analogen Sulfaten. Die himmelblaue Farbe ist hier ziemlich rätselhaft. Vielleicht ist sie etwas fein verteiltem Selen zuzuschreiben, was natürlich ebenso als Mischungsanomalie anzusehen ist. Die künstlichen Sulfate der Ba und Sr, welche erhalten wurden durch Erhitzen der pulverförmigen Präcipitate in reiner Schwefelsäure, waren farblos.

Die unerklärliche Vorliebe des SnO_2 für den Fe_2O_3[1]), während er sich durchaus nicht mischt mit den chemisch anologen quadratischen Bioxyden, war neuerdings Veranlassung für H. Traube[2]), diese Mischung an künstlich dargestellten Bioxyden zu studieren. Er liess hierzu sowohl chemisch reines SnO_2 als TiO_2 aus geschmolzenem Natriumwolframat bei ca. 1700° krystallisieren (Methode Hautefeuille). Während die beiden Bioxyde, wenn keine anderen Substanzen anwesend sind, als farbloser Zinnstein und farbloser Rutil auskrystallisieren, wurden, wenn die Schmelzversuche mit gefärbten Oxyden (Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd) angestellt wurden, in einigen Fällen homogen gefärbte Zinnstein- und Rutilkrystalle erhalten. Traube erhielt hierbei das interessante Resultat, dass sowohl SnO_2 als TiO_2 eine ausgesprochene Neigung zeigten zur Mischung mit Sesquioxyden wie Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3, während dagegen Monoxyde wie NiO und CoO nicht aufgenommen wurden. Wir haben es hier also deutlich mit einer Reihe anomaler Mischungen zu thun, welche, ebenso wie die Neigung des Salmiaks, sich mit Fe_2Cl_6 etc. zu mischen, vollständig von unseren Ansichten über isomorphe Mischung abweichen.

Ich erlaube mir hier kurz die Traubeschen Resultate anzuführen.

$TiO_2 + Fe_2O_3$ gab blasse bis dunkelbraune, pleochroïtische Rutilnadeln. Der Fe_2O_3-gehalt betrug bis 5·4%.

$TiO_2 + Mn_2O_3$ gab gelbbraune bis tiefbraune pleochroïtische Rutilnadeln mit bis 3·01% Mn_2O_3.

$TiO_2 + Cr_2O_3$ gab bräunlichgrüne pleochroïtische Rutilnadeln mit bis 1·91% Cr_2O_3.

---

[1]) Ich hatte noch neuerdings Gelegenheit, mich von der innigen Mischung beider Oxyde zu überzeugen, und zwar in ausgezeichneten Zinnsteinpräparaten, welche ich der Freundlichkeit des Herrn Baron v. Seherr-Thoss in Berlin verdanke. Der Zinnstein zeigte abwechselnde Zonen von farblos und braun, so dass beim Wachsen offenbar eisenfreie und eisenhaltige SnO_2-Lösungen abgewechselt haben. Die Grenze zwischen beiden Zonen war jedoch nicht scharf, sondern zerfloss allmählich, was gerade der beste Beweis einer innigen Mischung in allen Verhältnissen ist.

[2]) H. Traube, Neues Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **10**, 470—476 (1896). Es möge zugleich hier bemerkt werden, dass Herr Traube mit dieser Untersuchung einer der ersten gewesen ist, welcher Mineralmischungen künstlich darstellte. Gewöhnlich geht man in der Mineralsynthese von dem Standpunkt aus, die Minerale möglichst chemisch rein darzustellen, um ihre eigentlichen Eigenschaften zu bestimmen, ungetrübt durch Verunreinigung (durch isomorphe oder anomale Mischung, Einschlüsse etc.), wie sie uns die Natur darbietet. Man vernachlässigt hierbei jedoch vollständig die so interessanten Mischungserscheinungen, die, wie die Traubeschen Untersuchungen zeigen, oft ganz verschieden sein können von den erwarteten und somit wiederum anregen zu neuen Ideen und Experimenten.

Die Mischversuche von Zinnoxyd mit den farbigen Oxyden konnten nicht in so gründlicher Weise stattfinden, weil der Platintiegel durch Zinnoxyd bei der grossen Hitze sehr stark angegriffen wurde. Es wurden nur bei $SnO_2 + Cr_2O_3$ schöne pfirsichblütenrote Zinnsteinkryställchen erhalten.

Ein Paar Bemerkungen über die Farbe seien hier noch erlaubt. Sehr auffallend ist die rote Farbe des chromhaltigen Zinnsteins, während chromhaltiger Rutil grünlich ist (bei geringem Cr-Gehalt gelbgrün, bei grossem schwärzlichgrün mit einem Stich ins bräunliche). Das Chromoxyd Cr_2O_3 ist jedoch immer grün. Die Krystalle sind schwarzgrün, das zerriebene Pulver ist smaragdgrün, sogar bei grosser Hitze geschmolzen und erstarrt ist es grünlichschwarz[1]). Ich glaube, dass bei einer einfachen Mischung von Cr_2O_3 mit dem farblosen SnO_2 stets eine grüne, niemals eine rote Farbe entstehen kann. Dagegen ist die Annahme einer chemischen Verbindung beider Oxyde, welche natürlich sehr gut eine abweichende Farbe haben kann, viel plausibler, um so mehr, da man ein Gemisch von SnO_2 und Cr_2O_3 in der Porzellanmalerei zum rosenrot Färben der Glasuren anwendet. Es trägt deshalb sogar in der Technik der Namen „Pinkcolour“[2]) oder „Pinkfarbe“[3]). Auch dies weist deutlich auf eine chemische Verbindung zwischen SnO_2 und Cr_2O_3, ein zinnsaures Chromoxyd oder Chromistannat. Es ist eben diese Verbindung und nicht das einfache Cr_2O_3, welche sich mit dem Zinnstein innig mischt. In dieser Hinsicht verhält sich also Zinnstein ganz anders wie das Rutil, gegenüber Cr_2O_3, bei welch letzterem die Annahme der direkten Mischung von TiO_2 und Cr_2O_3 näher liegt als die einer chemischen Verbindung.

Dass Mn_2O_3-haltiger Rutil braun ist und nicht violett, während Mn_2O_3 Glasflüsse oder die Boraxperle bekanntlich violett färbt, findet wahrscheinlich darin seine Erklärung, dass bei letzteren Mangansalzen Silikate und Borate Ursache der violetten Färbung sind. Die Farbe des Mn_2O_3 (das Mineral Braunit) dagegen ist nie dunkelviolett, sondern

---

[1]) Es hat also das Cr_2O_3 nicht wie die Chromisalze zwei verschieden gefärbte (grüne und violette) Modifikationen. Es ist weiter wohl unnötig zu bemerken, dass man bei der roten Farbe des Cr-haltigen Zinnsteins ja nicht an die rote Chromsäure CrO_3 denken soll, weil dieser in der Hitze zersetzt wird zu C_2O_3 und Sauerstoff.

[2]) „Pink“ bedeutet bekanntlich im Englischen „rosenrot“.

[3]) Leykauf, Journal f. prakt. Chem. **19**, 127 (1840); Malagutti, Ann. de Chim. et de Phys. **61**, 433 (1861). Vergl. auch Dammer, Anorg. Chemie **3**, 531. 570 (1893).

bräunlichschwarz[1]); dass bei der Mischung des Mn_2O_3 mit dem farblosen TiO_2 eine braune Farbe entsteht, ist also vollkommen in der Ordnung.

Es ist also sowohl die braune Farbe des Fe_2O_3-haltigen SnO_2 und TiO_2, als die grüne Farbe des Cr_2O_3-haltigen TiO_2 und die braune Farbe des Mn_2O_3-haltigen TiO_2 vollkommen im Einklang mit der Annahme der direkten Mischung des Sesquioxyd mit dem Monoxyd. Nur die rote Farbe des Cr_2O_3-haltigen SnO_2 ist hiermit in Widerspruch.

Herr Traube meint, dass sowohl SnO_2 als TiO_2 eine ausgesprochene Mischungsfähigkeit mit Sesquioxyden[2]), dagegen eine Abneigung zur Mischung mit Bioxyden, wie NiO etc., besitzen. Ob sich das Resultat in dieser Weise verallgemeinern liesse, ist nach meiner Ansicht etwas fraglich. Die vollkommen innige[3]) Mischung von SnO_2 und TiO_2 mit den Sesquioxyden wie Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3 machen diese Erscheinung entschieden zu einem Beispiel einer anomalen Mischung, d. h. innige Mischung zwischen krystallinischen Substanzen mit nicht analoger Zusammensetzung. Wenn es aber hierzu gehört, so ist auch die Aufnahme allerlei anderer chemischer Körper möglich. Dass also in dem grünen Cr-haltigen Rutil zwischen den farblosen Krystallbausteinen des quadratischen TiO_2, grüne Krystallmolekel des rhomboedrischen Cr_2O_3 sitzen, ist ganz gut zu vereinigen mit der Thatsache, dass in dem roten Cr-haltigen Zinnstein Krystallmoleküle einer roten Verbindung von SnO_2 und Cr_2O_3 sitzen. Solche Körper, wie Salmiak, Zinnstein, Rutil etc. haben eine Krystallstruktur, die man mit einem Schwamm vergleichen kann. Es sind hier Öffnungen im Krystallgefüge, die sich mit allerlei chemisch abweichenden Körpern füllen können. Die schwierige Frage ist hierbei nur: Wenn dies so ist, weshalb nehmen sie dann nicht alle möglichen chemischen Körper auf? Weshalb mischt sich SnO_2 so auffallend gern mit Fe_2O_3 und nicht mit andern Oxyden wie CoO und NiO? Dies ist vorläufig

---

[1]) Zur Vermeidung eines Missverständnisses will ich jedoch bemerken, dass der Name Braunit nicht nach der braunen Farbe gewählt ist (wie z. B. „Braunstein"), sondern nach dem Kammerrat Braun in Gotha (v. Kobell, Geschichte der Mineralogie 673).

[2]) Weil Sesquioxyde so gern von TiO_2 angenommen werden, so wird dies auch mit dem Titansesquioxyd Ti_2O_3 der Fall sein. Weil dies dunkel gefärbt ist (angeblich dunkelblau bis schwarz), wird es auch den TiO_2 färben. So gut wie sicher ist dies die Ursache der blauen Farbe des Anatas (im Rutil kommt die blaue Farbe kaum vor).

[3]) Sowohl durch die dilute Färbung, als auch durch den Pleochroismus wird dies bewiesen.

recht schwierig zu beantworten. Vielleicht sind die Krystallelemente des *CoO* etc. zu gross, um in die Öffnungen des Zinnsteins zu passen. Eine zweite Erklärung wäre vielleicht folgende. Bekanntlich influenziert TiO_2 und Fe_2O_3 sich krystallographisch gegenseitig. Jeder kennt die schönen Verwachsungen von Rutil und Eisenglanz, wo die Rutilnädelchen auf tafelförmigen Eisenglanzkrystallen regelmässig orientiert liegen, wobei die Hauptaxen des ersteren parallel den Zwischenaxen der letzteren sind. v. Rath[1]) zeigt sogar, dass die Vereinigung der Rutilprismen die hexagonalen Eisenglanzgestalten nachahmen. Was wir hier im grossen sehen, könnte auch bei der Krystallisation beider Oxyde aus gemeinschaftlicher Lösung stattfinden: auch hier könnte eine starke krystallographische Beeinflussung stattfinden. Die TiO_2-Krystallelemente könnten die Fe_2O_3-Elemente zu einem gesetzmässig orientierten Aufbau der Krystalle zwingen. Diese Aufnahme im Krystallgefüge wird wahrscheinlich von der echt isomorphen Mischung insoweit abweichen, dass bei letzteren vollständige Auffüllung stattfindet, bei ersteren unvollständige. Findet diese stark krystallographische Beeinflussung nicht statt, so wird das fremde Krystallelement nicht aufgenommen, sie werden ausgestossen oder als unregelmässige mechanische Einschlüsse umhüllt. — Ich gebe diese Erklärung nur als eine vorläufige. Will sie einigermassen wissenschaftlich begründet sein, so müsste man den Nachweis liefern, dass auch bei anderen anomalen Mischungen zwischen den beiden Körpern im grossen eine ausgesprochene Neigung zu gegenseitiger krystallographischer Orientirung besteht. Ich will jedoch direkt bemerken, dass diese Erklärung uns bei einer der wichtigsten und zahlreichst vertretenen Mischungsanomalien, der bituminösen Färbung der Mineralien, im Stiche lässt, weil hier der Farbstoff vermutlich amorph ist.

Dass die Resultate der Traubeschen Untersuchungen besonders wichtig sind für die Mineralogie, ist evident. Es geht dies besonders hervor aus den Betrachtungen über die dunklen Rutile. Bis jetzt hat man immer die Ansicht gehabt, entweder innige isomorphe Mischung mit chemisch analogen Körpern oder mechanische Beimengung chemisch abweichender Körper, welche dann aber mikroskopisch als Einschlüsse sichtbar sind. So sind die schwarzen eisenreichen Rutile (die sogenann-

[1]) Zeitschr. für Krystallogr. **1**, 13 (1877). Vergl. auch Naumann-Zirkel Elemente der Mineralogie 402 (1885).

ten „Nigrine") von Rammelsberg einfach gedeutet als durch Einschlüsse von Titaneisen ($FeTiO_3$) schwarz gefärbte Rutile. Traube konnte jedoch bei mikroskopischer Untersuchung solcher schwarzen Rutile keine Einschlüsse von Titaneisen nachweisen. Neben den zwei genannten Arten von Mischungen ist ferner also noch eine dritte Art der anomalen Mischungen in die Mineralogie aufzunehmen. Sie werden täglich mehr entdeckt und gewinnen stets mehr an Bedeutung. Obwohl ich immer die Ansicht vertrete, dass es Ausnahmen sind, die gegenüber der grossen Zahl Mischungen, welche den Mitscherlichschen Gesetzen der chemischen Analogie gehorchen [1]), verschwindend klein sind und nur grell ins Auge fallen durch ihre Abweichung, so sind sie wohl nicht länger zu ignorieren. Das unangenehmste bei ihrer Annahme ist, dass sie, wenigstens vorläufig, vollständig gesetzlos sind, wie z. B. das Beispiel des Salmiaks lehrt. Ob sich, wie bei dem Traubeschen Beispiel: „Zinnstein mischt sich nur mit Sesquioxyden nicht mit Monoxyden", bisweilen einige Gesetzmässigkeit wahrnehmen lässt, ist fraglich. Schon beim SnO_2 und Cr_2O_3 kann man, wie ich zeigte, eine Ausnahme annehmen. Eben durch diese Gesetzlosigkeit muss man mit der Erklärung sehr vorsichtig sein, indem sonst die grösste Willkür eintreten würde. Am besten ist es, dass man sich nicht eher wagt an Erklärungen mittels anomaler Mischungen in der Mineralogie, bis man durch synthetische Versuche die Möglichkeit solcher Mischungen nachgewiesen hat, wie z. B. bei Rutil und Fe_2O_3.

Dass in der Mineralogie noch andere Beispiele anomaler Mischungen vorkommen, ist höchst wahrscheinlich. Das Titaneisen z. B. wird jetzt allgemein betrachtet als eine isomorphe Mischung von Ferrotitanat ($FeTiO_3$) und Eisenoxyd Fe_2O_3 [2]), indem man dies plausibel macht durch die Schreibweise $FeFeO_3$ für das letzte. Dies aber ist keine echte chemische Analogie, weil eine komplizierte Verbindung wie ein Titanat niemals mit einem einfachen Oxyd isomorph sein kann [3]).

Groth [4]) hat sich ausgesprochen für die alte Rosesche An-

---

[1]) Es gehören zu dieser Zahl natürlich nicht bloss die Fälle der chemisch analogen Körper, die sich mischen, sondern auch die der chemisch nicht analogen, welche sich nicht mischen. Beide zusammen bilden eine äusserst grosse Zahl gegenüber der verhältnismässig kleinen Reihe der anomalen Mischungen.

[2]) Naumann-Zirkel, Elemente der Miner. (1885), S. 382.

[3]) Es ist dies derselbe Fehler, welchen man bei Dolomit und Calcit und bei Zirkon und Rutil macht. Die Verdoppelung der einfachen Formel ist nicht erlaubt (vergl. Diese Zeitschr. **16**, 621, Anm. 1).

[4]) Tabell. Übers. der Miner. (1889), S. 41.

sicht einer direkten isomorphen Mischung von Fe_2O_3 und Ti_2O_3, welche beide hexagonal sind. In diesem Falle würde Titaneisen gar kein Eisenoxydul enthalten. Hiermit im Streit ist jedoch der beträchtliche Magnesiumgehalt vieler Titaneisen, welcher bei der ersten Annahme ganz gut als mit $FeTiO_3$ isomorph gemischtes $MgTiO_3$ gedeutet werden kann. Groth will diesen Mg-Gehalt den mechanischen Einschlüssen zuschreiben. Wie man sieht, sind auch hier die jetzigen Annahmen entweder isomorphe Mischung oder mechanische Beimischung. Dennoch betrachte ich es als nicht unmöglich, dass ebenso, wie SnO_2 und TiO_2 sich mit Fe_2O_3 mischen kann, dies auch bei $FeTiO_3$ und Fe_2O_3 der Fall ist. Die Frage ist nach meiner Ansicht nur zu entscheiden, indem man versucht, die ganz eisenfreie Verbindung $MgTiO_3$ zu machen [1]). Gelingt es, diese in einer Titaneisen ähnlichen Krystallform herzustellen, so ist die Ansicht, dass letzteres Mineral Ferrotitanat ist, wohl die richtige. Weiter suche man das $MgTiO_3$, welches sicher durchsichtige (vielleicht farblose) Krystalle bildet, mit Fe_2O_3 zu mischen, wobei sich die Krystalle braun färben würden. Ist dies gelungen, so hat man den sichern Beweis, dass hier ebenso wie bei Fe_2O_3-haltigem Rutil eine anomale Mischung vorliegt, und man braucht sich nicht anzustrengen zwischen $MgTiO_3$ (resp. $FeTiO_3$) und Fe_2O_3 künstlich eine chemische Analogie hervorzurufen [2]). Man lässt im Gegenteil die Differenz in der chemischen Formel jetzt möglichst stark hervortreten [3]).

Was die mechanische Neigung zur Mischung von SnO_2 und Fe_2O_3 in dem eisenoxydhaltigen Zinnsteine betrifft, so soll noch zu dem früher erwähnten [4]) bemerkt werden, dass dies nicht bloss auf feurigflüssigem Wege stattfindet, wie man bei dem Zinnstein in den eruptiven Graniten annehmen darf, sondern auch auf wässerigem Wege. Dies wird z. B. bewiesen durch die bekannten Pseudomorphosen von Zinnstein

[1]) Man soll absichtlich nicht den $FeTiO_3$ darstellen, weil, wie Groth sehr richtig bemerkt, eine Bestimmung des Eisenoxyduls mittels Titrieren mit $KMnO_4$ unmöglich ist, da auch das Ti_2O_3 reduzierend wirkt.

[2]) Eine ähnliche Frage nämlich, ob der Titangehalt als Bioxyd (TiO_2) oder als Sesquioxyd Ti_2O_3 vorkommt, trifft man bei dem titanhaltigen Magneteisen an: die alte Ansicht ist, dass FeO, Fe_2O_3 sich isomorph mit FeO, $FeTiO_2$ mischt. Viel plausibler klingt die Grothsche (l. c. 68), dass das TiO_2 in Magneteisen einfach durch Ti_2O_3 ersetzt wird.

[3]) Ebensowenig wie man z. B. zwischen Zinnstein und Eisenoxyd die Analogie $[Sn_3]O_6$ und $[Fe_4]O_6$ annehmen würde.

[4]) Diese Zeitschr. **16**, 622.

nach Orthoklas von St. Agnes in Cornwall. Hier ist offenbar der Feldspat weggelaugt und das SnO_2 aus wässeriger Lösung abgesetzt worden. Dennoch ist die Farbe des letzteren dunkelbraun[1]). Ein weiterer Beweis bildet das so merkwürdige von Max Braun[2]) beschriebene Vorkommen von Zinnstein in kretaceischem Kalkstein von Campiglia marittima in Toskana. Auch hier ist der Zinnstein, welcher zusammen mit Brauneisenstein in Kalkstein vorkommt, immer gefärbt (teils braun, teils grünlich), jedoch niemals farblos, wie man es eigentlich erwarten sollte[3]).

Eins der merkwürdigsten Beispiele anomaler Mischung in der Mineralogie bildet der Perowskit. Es besteht dieser aus reinem Calciumtitanat ($CaTiO_3$), soll also farblose Krystalle (Würfel) bilden. Anstatt farblos ist das Mineral im Gegenteil immer und zwar sehr dunkel gefärbt und dabei in allerlei Farben (im durchfallenden Lichte sind die Perowskite gelb, bräunlich, graubraun, violett, grau, graulichweiss, rotbraun, bisweilen grünlich). Die Intensität der Färbung ist dabei so gross, dass die meisten Perowskite nur kantendurchscheinend, ja oft ganz undurchsichtig sind. Die Färbung ist nicht Einschlüssen zuzuschreiben, sondern, wie sich im durchfallenden Licht ergiebt, vollkommen dilut. Es wird zwar ein paar Prozent FeO im Perowskit angegeben[4]), dieses ist jedoch vermutlich nicht die Ursache der Färbung, weil die

[1]) Die Pseudomorphosen bestehen bekanntlich nicht aus reinem Zinnstein, sondern aus einem Gemenge von Zinnstein und Quarz. Hier sind also offenbar SnO_2 und SiO_2 zusammen in Lösung gewesen, während sie beim Auskrystallisieren sich sogar nicht spurenweise mischen, so dass beide wohl nicht isodimorph sind. Auch für TiO_2 und SiO_2 gilt dies. Nicht bloss dass Rutil und Quarz zwar zusammen verwachsen, aber sich niemals mischen, sondern auch Traube (l. c. 471) gelang es nicht, SiO_2-haltige Rutile darzustellen.

[2]) Neues Jahrb. für Miner. (1877), S. 498.

[3]) Merkwürdig ist, dass hier das frei vorkommende Eisenoxyd wasserhaltig (Brauneisenstein), während das, welches in Zinnstein vorkommt, wasserfrei ist. Wenigstens wird letzteres bis jetzt allgemein angenommen. Es wäre jedoch nicht unmöglich, dass in Zinnstein auch Eisenhydroxyd z. B. $Fe_2O_3 + H_2O$ (Göthit) aufgenommen wurde. Vielleicht würde die merkwürdige Farbenänderung beim Glühen brauner Zinnsteine einer Umsetzung des Hydrats in Oxyd zuzuschreiben sein.

[4]) Rammelsberg (Mineralchem. 366) nimmt isomorphe Mischung von $CaTiO_3$ und $FeTiO_3$ an, was, wie ich früher angab (Diese Zeitschr. **16**, 614 Anm. 2) bei einfachen Salzen nicht erlaubt ist. In komplizierteren ist dagegen wohl isomorphes Vertreten zwischen Ca und Fe anzunehmen, wie z. B. der Fe-Gehalt im Titanit (Rammelsberg, l. c. 671).

künstlichen aus reinem CaO und TiO_2 dargestellten Perowskite[1]) ebenfalls gefärbt sind (neben farblosen Würfeln treten auch gelbe und sogar braune auf). Wir haben hier also wiederum eins der interessanten Beispiele anomaler Mischung. Vermutlich ist die braune Färbung, welche beim Perowskit doch die häufigste zu sein scheint, identisch mit dem braunen Farbstoff im Rutil, sie besteht also vielleicht aus Ti_2O_3. Ich möchte nochmals darauf hinweisen, wie wichtig solche anomale Mischungen in der Mineralogie sind, und wie sie bis jetzt niemals die richtige Erklärung gefunden haben.

[1] Rosenbusch, Mikr. Phys. I, 337.

Ueber Borsäure und ihre Salze.

Von

Louis Kahlenberg und **Oswald Schreiner.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung.

Bekanntlich ist die Borsäure eine sehr schwache Säure, die, auch in ihren wässerigen Lösungen, kaum messbar dissociiert ist, indem sie die Leitfähigkeit des Wassers nur sehr wenig erhöht[1]). Ausser der normalen Borsäure H_3BO_3 kennt man die Metaborsäure und eine Reihe von Polyborsäuren.

Es ist schon von Ostwald[2]) betont worden, dass Unterschiede zwischen Boraten in wässeriger Lösung nicht bekannt sind, was die Reaktionen der Borsäure anlangt, auch fügt er hinzu, dass es hier an scharfen und charakteristischen Reaktionen fehlt.

Wir haben uns nun die Frage gestellt, ob in wässeriger Lösung Unterschiede zwischen verschiedenen Boraten etwa durch Anwendung physikalischer Methoden nachgewiesen werden können. Wir untersuchten Lösungen von Salzen der komplexen Säuren, die bekanntlich die Borsäure mit den polyvalenten Alkoholen bildet, und dabei stiessen wir gelegentlich auf obige Frage. Diese soll im folgenden zunächst Erörterung finden, sodann sollen die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Lösungen der Salze der komplexen Borsäuren mitgeteilt werden.

1. Borsäure.

Erhitzt man Borsäure, so verliert sie die Elemente des Wassers, und zwar tritt bei 100° aus je 1 Mol. Borsäure 1 Mol. Wasser aus; der Rest bildet also die Metaborsäure HBO_2. Bei weiterem Erhitzen über 100° erhielt Berzelius[3]) einen Rest von der Zusammensetzung

[1]) Vergl. Bock, Wied. Ann. **30**, 67 (1887).

[2]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, S. 180.

[3]) Vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **3**, 63.

$H_6B_4O_9$, und bei längerem Erhitzen auf 140° erhielt Merz[1]) einen Rückstand, welcher der Formel $H_2B_4O_7$ entsprach. Bei schwacher Rotglut schmilzt die Borsäure zu einem Glas, das bekanntlich die Zusammensetzung B_2O_3 hat. Es wird also je nach dem Grade der Erwärmung mehr Wasser aus der Borsäure entfernt, bis man schliesslich zum vollständigen Anhydrid gelangt. Wird nun das Anhydrid der Borsäure oder auch irgend eines der oben genannten partiellen Anhydride derselben in Wasser aufgelöst, so geschieht das unter Wärmeentwickelung, indem sich das betreffende Anhydrid mit Wasser verbindet. Die entstandene Lösung zeigt dann gleich dieselben Eigenschaften wie eine Lösung von normaler Borsäure von äquivalentem Gehalt.

Die Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen der Borsäure zeigen, dass derselben in Lösung die einfache Formel H_3BO_3 zukommt, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

v	Gefrierpunkts-erniedrigung[2]) H_3BO_3	Molekular-gewicht H_3BO_3	Gefrierpunktserniedrigungen HBO_2	$^1/_4 H_2B_4O_7$
4	0·489	59·7	0·490	0·483
6	0·327	59·5	0·326	0·324
8	0·247	59·1	0·243	0·239

(Das berechnete Molekulargewicht für die Formel H_3BO_3 ist 62.)

In der Tabelle stehen unter v die Anzahl Liter, in der 1 g-Mol. der durch die Formel angedeuteten Säure enthalten ist. In der vierten Reihe der Tabelle sind die Gefrierpunktserniedrigungen angegeben, welche Lösungen von bei 100° teilweise entwässerter Borsäure[3]), also HBO_2, zeigten. Die letzte Reihe giebt die Gefrierpunktserniedrigungen von bei 140° entwässerter Borsäure, $H_2B_4O_7$, an. Wie ersichtlich, sind alle die oben verzeichneten Erniedrigungen innerhalb der Versuchsfehler der Methode gleich[4]), wenn die Lösungen gleiche Quantitäten Bor enthalten. Es giebt daher in Lösung nur eine Borsäure, H_3BO_3, die sich immer

[1]) Vergl. Dammer, l. c.

[2]) Bei den Gefrierpunktsbestimmungen wurde ein Beckmannsches Thermometer benutzt, das in $^1/_{2000}$ eingeteilt war. Die $^1/_{1000}$-Grade wurden geschätzt.

[3]) Die benutzte Borsäure war die als chemisch rein im Handel vorkommende. Sie wurde durch Umkrystallisieren weiter gereinigt.

[4]) Im Falle des Anhydrids HBO_2 würde man auch keine wesentlich andere Gefrierpunktserniedrigung erwarten, wenn auch die Säure als HBO_2 vorhanden wäre, doch löst sich dies partielle Anhydrid mit bedeutender Wärmeentwicklung, was angiebt, dass Verbindung mit Wasser sofort eintritt.

sofort[1]) bildet, wenn ein partielles Anhydrid sowohl, als das Anhydrid B_2O_3 in Wasser aufgelöst wird. Es scheint dies fast selbstverständlich, und doch sahen wir uns genötigt, obige Versuche anzustellen, denn bei den Lösungen der Salze der Borsäure verhält es sich nicht ganz so einfach.

2. Natriumsalze der Borsäure.

Die Salze der Borsäure, welche untersucht wurden, waren die Natriumsalze, da diese am besten bekannt sind. Der Borax war der käufliche als chemisch rein bezeichnete, die Borsäure war die oben beschriebene, und die Natronlauge wurde durch Einwirkung von reinem Natrium auf kohlensäurefreies Wasser hergestellt.

Es wurde zunächst festgestellt, dass dieselbe Lösung entsteht, wenn man 4 Mol. Borsäure mit 2 Mol. Natron versetzt, oder die äquivalente Menge Borax auflöst. Dass dies der Fall ist, zeigen die in Tabelle 2 verzeichneten Gefrierpunktserniedrigungen, und wohl noch besser die in Tabelle 3 angegebenen elektrischen Leitfähigkeiten. In den Tabellen bedeutet wie immer v das Volum in Litern, in welchem das durch die Formel angedeutete Molekulargewicht des Salzes in Grammen enthalten ist.

Tabelle 2.

v	Gefrierpunkts-erniedrigung $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	Scheinbares Molekulargewicht	Gefrierpunkts-erniedrigung $(4H_3BO_3 + 2NaOH)$
10	0·720	52·8	0·716
15	0·537	47·2	0·530
20	0·429	44·4	0·427
30	0·309	41·1	—[2])
40	0·242	39·3	—
60	0·173	36·7	—
80	0·132	36·0	—

Tabelle 3.

v	$^1/_2(NaB_4O_7 + 10H_2O)$ u	$^1/_2(4H_3BO_3 + 2NaOH)$ u
8	56·9	56·9
16	63·1	63·1
32	67·9	67·7
64	71·2	71·1

[1]) Die Abkömmlinge der Phosphorsäure verwandeln sich bekanntlich erst beim Erwärmen oder längerem Stehen der wässerigen Lösungen in die Orthophosphorsäure.

[2]) Die Bestimmungen bei weiteren Verdünnungen wurden nicht ausgeführt.

v	$^1/_2(NaB_4O_7 + 10H_2O)$ μ	$^1/_2(4H_3BO_3 + 2NaOH)$ μ
128	73·4	73·5
256	75·7	75·5
512	77.6	77·6
1024	78·4	77·8
	$\Delta = 10·5$	$\Delta = 10·1$

Setzt man zu je 1 Mol. krystallisiertem Borax 2 Mol. Natron, so entsteht dieselbe Lösung, wie wenn man 4 Mol. Borsäure mit 4 Mol. Natron versetzt. Dieses ist aus den in Tabelle 4 verzeichneten Gefrierpunktserniedrigungen, sowie auch aus den in Tabelle 5 angegebenen Leitfähigkeiten ersichtlich.

Tabelle 4.

v	Gefrierpunktserniedrigung $(Na_2B_4O_7 + 10H_2O + 2NaOH)$	Gefrierpunktserniedrigung $(4H_3BO_3 + 4NaOH)$
10	1·292	1·307
15	0·897	0·900
20	0·689	0·696
30	0·471	—
40	0·360	—

Tabelle 5.

v	$^1/_4(Na_2B_4O_7 + 10H_2O + 2NaOH)$ μ	$^1/_4(4H_3BO_3 + 4NaOH)$ μ
4	53·1	53·1
8	60·3	60·0
16	65·2	65·3
32	69·7	69·7
64	73·8	73·8
128	76·4	76·6
256	80·1	80·2
512	81·2	81·3
1024	83·2	83·3
	$\Delta = 13·5$	$\Delta = 13·6$

Die Leitfähigkeiten von Borax und metaborsaurem Natron sind schon von Walden[1]) bestimmt worden. Unsere Resultate stimmen mit den von ihm gefundenen ziemlich überein. Da Walden aber das Salz $Na_2B_2O_4 + 8H_2O$ benutzt hat und dasselbe demnach dieselbe Leitfähigkeit besitzt, wie die äquivalente Lösung, welche durch Zusammenbringen von 1 Mol. Borsäure auf je 1 Mol. Natron entsteht, so ist es klar, dass wir in der That hier das Salz keiner neuen Borsäure, etwa einer Metaborsäure, in der Lösung haben. Es ist nur die gewöhnliche

[1]) Diese Zeitschr. 1, 548.

Borsäure plus Natron in den letztgenannten Proportionen, oder vielmehr es sind in der Lösung Natriumionen, das Ion der Borsäure, sowie nicht dissociiertes Salz vorhanden. Auch hat Walden schon darauf hingewiesen, dass die Boraxlösung beinahe dieselbe (eine etwas geringere) Leitfähigkeit besitzt wie die des metaborsauren Natrons. Dies ist klar, denn äquivalente Lösungen von Borax und metaborsaurem Natron, berechnet auf vorhandenes Natrium, unterscheiden sich nur dadurch, dass erstere 1 Mol. Borsäure mehr enthält als letztere. Da nun die Borsäure für sich die Leitfähigkeit des Wassers nicht viel erhöht, aber durch die Massenwirkung die Dissociation des vorhandenen Natriumsalzes etwas vermindert, so wird dadurch wohl schon die Leitfähigkeit verringert; aber es wird weiter unten gezeigt werden, dass, wenn man zu einer Lösung, die 1 Mol. Borsäure auf 1 Mol. Natron enthält, Borsäure setzt, letztere sich zu dem vorhandenen Anion addiert. So wird ein grösserer Komplex gebildet, wodurch die Leitfähigkeit gleichfalls verringert wird[1]).

Betrachten wir nun zunächst die in Tabelle 2 verzeichneten Gefrierpunktserniedrigungen und die zugehörigen, scheinbaren Molekulargewichte berechnet auf die Menge wasserfreien Borax, die in der Lösung ist. Die konzentrierte[2]) Lösung ergab das Molekulargewicht 52,8; für Borax $Na_2B_4O_7$ berechnet sich 201·32. Sollte nun das Salz sich in zwei Natriumionen und ein B_4O_7-Ion spalten, wie Walden will, so müsste, wenn die Dissociation vollständig ist (bei unendlicher Verdünnung), das Molekulargewicht $^1/_3$ von $201{\cdot}32 = 67{\cdot}1$ sein. In der That aber ergiebt sich das Molekulargewicht bei Anwendung der stärksten Lösung, in welcher nach der Leitfähigkeit das Salz nur etwa $^3/_4$ dissociiert ist, schon zu 52·8. Ferner zeigt Tabelle 2, dass das scheinbare Molekulargewicht bei der verdünntesten Lösung schon auf 36 hinunter sinkt, also auf fast die Hälfte des Wertes, welchen wir erhalten müssten, wenn das Salz, wie Walden angenommen, dissociierte. Da nun nach der Leitfähigkeit der Dissociationsgrad bei der Verdünnung 1 g-Mol. in 80 Litern schon über 0·9 ist, und das scheinbare Molekulargewicht 36, also nahe $^1/_6$ des berechneten beträgt, so ist zu schliessen, dass 1 Mol. $Na_2B_4O_7$ in sechs Teilmoleküle zerfällt. Wir hätten also in der Lösung

[1]) Andererseits sind in der Lösung, die 1 Mol. Borsäure auf 1 Mol. Natron enthält, etwas Hydroxylionen enthalten, die die Leitfähigkeit der Lösung erhöhen. Siehe weiter unten.

[2]) Eine konzentriertere Boraxlösung als 1 g-Mol. in 10 Liter konnte nicht gebraucht werden, denn wurde diese Konzentration überschritten, so schied sich beim Abkühlen Salz aus.

bei starker Verdünnung aus je 1 Mol. $Na_2B_4O_7$ zwei Natriumionen, zwei Anionen $\overset{-}{H_2BO_3}$ und noch zwei Moleküle H_3BO_3; letztere wären zum kleinen Teil in $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{H_2BO_3}$ dissociiert. Es ist aber auffällig, dass bei der Verdünnung 10 Liter, wo der Dissociationsgrad 0·75 ist, das scheinbare Molekulargewicht 52·8 beträgt und bei der Verdünnung 80 Liter, wo der Dissociationsgrad 0·9 ist, das Molekulargewicht schon auf 36 hinunter gesunken ist. Wir sehen aber aus den Zahlen in Tabelle 2, dass das Molekulargewicht regelmässig beim Verdünnen bis auf letzteren Wert hinab geht. Wäre nun in den konzentrierteren Lösungen ein Molekül Borax gespalten in kaum dissociierte Borsäure und die Ionen $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{H_2BO_3}$ (wie das in den verdünnten Lösungen der Fall ist), so könnte das Molekulargewicht von der Verdünnung 10 bis zur Verdünnung 80 nicht von 52·8 bis zu 36 fallen; denn da die Borsäure nur wenig dissociiert ist, so würde dieselbe auf den Gefrierpunkt eine fast konstante Wirkung haben, und der Unterschied in den scheinbaren Molekulargewichten würde nur von dem Dissociationsgrade des Salzes NaH_2BO_3 abhängig sein. Der Unterschied zwischen den Dissociationsgraden bei den genannten Verdünnungen ist aber nur 0·15. Es erhellt hieraus, dass in den konzentrierteren Lösungen Anionen vorhanden sind, die mehr als ein Boratom enthalten. Mit anderen Worten, setzen wir zu einer Lösung, die 1 Mol. Natron auf 1 Mol. Borsäure enthält, mehr Borsäure, so addiert sich letztere zu dem vorhandenen Anion; dieser Komplex zerfällt aber (bei starkem Verdünnen) durch hydrolytische Spaltung in Borsäure und das Anion, welches ein Boratom enthält. Letzteres zeigen die Gefrierpunktserniedrigungen der Boraxlösungen.

Wenn man 2 Mol. Natron mit 2 Mol. Borsäure versetzt und dann wieder Borsäure hinzufügt, so addiert sich letztere, wie schon erwähnt, zu dem vorhandenen Anion. Dies geht aus den in Tabelle 6 enthaltenen Gefrierpunktserniedrigungen hervor. Das Volum sämtlicher Lösungen betrug je fünf Liter, bezogen auf das vorhandene Natrium.

Tabelle 6.

	Zusammensetzung der Lösung	Gefrierpunkts-erniedrigung	Berechnete Gefrierpunkts-erniedrigung, wenn die Borsäure sich nicht addierte
(1.)	$2NaOH + 2H_3BO_3$	0·689	—
(2.)	„ $+ 4H_3BO_3$	0·721	1·067
(3.)	„ $+ 6H_3BO_3$	0·815	1·099
(4.)	„ $+ 8H_3BO_3$	0·979	1·193
(5.)	„ $+ 10H_3BO_3$	1·207	1·357

Man sieht deutlich, dass die überschüssige Borsäure sich immer weiter addiert und 50 Komplexe in der Lösung bildet.

Die von **Thomsen**[1]) erhaltenen thermo-chemischen Daten deuten dies auch an. Wir fügen dieselben in Tabelle 7 hinzu.

Tabelle 7.

$2NaOH + {}^1/_3 B_2O_3$	68·8 K
„ $+ {}^2/_3$ „	136·4
„ $+ 1$ „	200·2
„ $+ {}^4/_3$ „	206·1
„ $+ {}^5/_3$ „	214·1
„ $+ 2$ „	222·0
„ $+ 4$ „	256·2

„Von $1 B_2O_4$ an verlangsamt sich die Wärmeentwickelung deutlich, so dass in verdünnter Lösung hauptsächlich ein Salz existiert, welches gleiche Atome Natrium und Bor enthält. Ob das Salz einer Borsäure $HO.BO$ oder $H_2B_2O_4$ ist, lässt sich aus den thermochemischen Versuchen nicht entscheiden, da die weiterhin stattfindende Wärmeentwickelung ebenso gut von einer fortschreitenden Bildung des durch Wasser zersetzten Salzes $NaO.BO$ herrühren kann, wie von der Entstehung eines sauren Borats $NaHB_2O_4$." Obiges entnahmen wir aus **Ostwalds** Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) II, 194. Nun zeigen aber die in Tabelle 6 angegebenen Gefrierpunktserniedrigungen, dass es sich in der That um die Bildung von komplexen Salzen handelt.

Aus Tabelle 6 ist ferner ersichtlich, dass die zweite angeführte Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung, welche nur um 0·032 von der der ersten abweicht, ergiebt. Es bedeutet dies, dass die Zahl der vorhandenen Moleküle und Ionen nicht wesentlich durch die Addition von 2 Mol. Borsäure erhöht worden ist. In der Lösung $2NaOH + 2H_3BO_3$ haben wir aber die Ionen $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{H_2BO_3}$, folglich addiert sich (in konzentrierter Lösung) zu je einem Ion H_2BO_3 1 Mol. Borsäure. In konzentrierter Lösung zerfällt demnach 1 Mol. Borax in Natriumionen und Ionen, die zwei Boratome enthalten. Letztere werden, wie schon erwähnt, bei grösserer Verdünnung wieder durch Hydrolyse gespalten. Auch geht diese Spaltung vor sich, wenn man Borax weiter mit 2 Mol. Natron versetzt. Tabelle 4 zeigt, dass die erhaltene Gefrierpunktserniedrigung für eine solche Lösung (die konzentrierteste) 1·292 ist. Wären die komplexen Ionen des Borax durch Zusatz von Natron nicht

[1]) Thermochemische Untersuchungen I, 206 (1882); vergl. auch **Ostwald**, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 194.

gespalten, so würde die Gefrierpunktserniedrigung nur etwa 0·910 betragen.

In Tabelle 4 sind die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen, die 1 Mol. Borsäure auf 1 Mol. Natron enthalten, angegeben. Es ist dies die Lösung, welche dieselbe ist, wie die des metaborsauren Natrons. Nach Walden[1]) soll das metaborsaure Natron das Salz einer zweibasischen Säure sein, demnach die Formel $Na_2B_2O_4$ besitzen und in Lösung in Natriumionen und B_2O_4-Ionen zerfallen. Die Gefrierpunktserniedrigung, welche eine Lösung, die 1 g-Mol. $Na_2B_2O_4$ in 10 Liter enthält, ist nach Tabelle 4 0·689; der Dissociationsgrad für diese Verdünnung berechnet sich aus den Leitfähigkeiten (Tabelle 5) zu rund 0·7. Wenn das Salz sich wie angedeutet dissociierte, so wäre die Anzahl der nicht dissociierten Moleküle plus die Anzahl der Ionen gleich $(0{\cdot}3 + 3 \times 0{\cdot}7) = 2{\cdot}4$, und die Gefrierpunktserniedrigung müsste $(1{\cdot}89 \times 0{\cdot}1 \times 2{\cdot}4) = 0{\cdot}454$ betragen. In der That ist aber die Gefrierpunktserniedrigung 0·689. Es kann also das Salz nicht wie angegeben dissociiert sein; es sind mehr Ionen vorhanden, als sich aus diesem Schema ergeben. Nehmen wir an, dass das Salz ein Salz einer einbasischen Säure ist, und somit in Natriumionen und Ionen, die je 1 Boratom enthalten, zerfällt, so wäre die Anzahl der nicht dissociierten Moleküle plus die der vorhandenen Ionen gleich $2(0{\cdot}3 + 2 \times 0{\cdot}7) = 3{\cdot}4$, und die Gefrierpunktserniedrigung wäre $(1{\cdot}89 \times 0{\cdot}1 \times 3{\cdot}4) = 0{\cdot}643$, eine Zahl, die mit der gefundenen 0·689 so ziemlich übereinstimmt. Wir schliessen daher, dass in diesem Falle das Natriumsalz einer einbasischen Säure in Lösung vorhanden ist. Hierfür spricht auch wohl der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen 32 und 1024. Wir haben denselben 13·6 gefunden; Walden fand 14·7. Dieser Unterschied ist für eine einbasische Säure etwas gross, doch wird das Salz etwas (wenn auch nicht erheblich) beim Verdünnen durch Wasser zersetzt, indem sich Hydroxylionen bilden. Letztere würden die Leitfähigkeit, hauptsächlich bei den stärkeren Verdünnungen, erhöhen. Walden schliesst auf die zweibasische Natur der Säure hauptsächlich aus den von ihm berechneten Werten $\frac{\Delta l}{l}$[2]). Es ist von Ostwald[3]) hervorgehoben worden, dass nur bei solchen Säuren, die sich scharf mit Baryt und Phenolphtalein messen lassen, die Schlüsse auf die Basizität derselben aus der Leitfähigkeit der Natriumsalze in aller Strenge gelten.

[1]) Loc. cit. [2]) Siehe Walden, loc. cit.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 904 (1888).

Wir sind daher in diesem Falle geneigt, den eindeutigen, nach der Gefriermethode erhaltenen Ergebnissen mehr Gewicht zuzuschreiben, als den aus den Leitfähigkeitsbestimmungen gezogenen Schlüssen.

Gewöhnlich schreibt man die Formel des metaborsauren Natrons $NaBO_2$ (oder das doppelte), demnach wäre das Anion BO_2. Da man aber dieselbe Lösung erhält, wenn 1 Mol. Borsäure mit 1 Mol. Natron versetzt wird, so müsste der chemische Vorgang nicht nur

$$\overset{+}{Na},\ \overset{-}{OH} + H_3BO_3 = \overset{+}{Na},\ \overset{-}{H_2BO_3} + H_2O,$$

sondern

$$\overset{+}{Na},\ \overset{-}{OH} + H_3BO_3 = \overset{+}{Na},\ \overset{-}{BO_2} + 2H_2O$$

geschrieben werden. Dass aber das zweite Molekül Wasser bei der einfachen Neutralisation aus der Säure selbst austritt, scheint kaum wahrscheinlich. Es wäre daher das Anion als $\overset{-}{H_2BO_3}$ aufzufassen.

Eine Lösung, die 1 Mol. Natron auf 1 Mol. Borsäure enthält, reagiert stark alkalisch, und es wird daher oft angenommen, dass in solcher Lösung das Salz durch die Einwirkung des Wassers stark zersetzt wird, wobei Hydroxylionen entstehen. In der That aber wird das Natriummonoborat nur wenig von Wasser zersetzt, denn es sind nur wenig Hydroxylionen in der Lösung vorhanden. Es geht dies wohl schon aus der Leitfähigkeit der Lösung hervor, diese ist nahezu dieselbe wie beim Borax (etwas grösser); wären aber viele Hydroxylionen vorhanden, die bekanntlich schnell wandern, so wäre eine grössere Verschiedenheit in den Leitfähigkeiten zu erwarten. Es giebt aber in den jüngst hergestellten Mangansuperoxydelektroden[1]) ein Mittel, Lösungen auf ihren Gehalt an Hydroxylionen bequem zu prüfen. Es wurden solche Elektroden nach Tower[2]) hergestellt. In reine Natronlauge, der eine Spur Mangansulfatlösung zugegeben war, wurde eine solche Elektrode getaucht und mit Hilfe einer Kalomelelektrode[3]) wurde der Potentialsprung derselben gegen die Lösung gemessen[4]). Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 8 verzeichnet.

Eine Lösung, die $1\,NaOH$ auf $1\,H_3BO_3$ enthielt und von der Konzentration 1 g-Mol. in 4 Liter war, gab (nach Zusatz von einer Spur Mangansulfat), auf gleiche Weise gemessen, den Potentialunterschied

[1]) Vergl. Tower, Diese Zeitschr. 18, 17 (1895); vergl. auch Kahlenberg, Diese Zeitschr. 17, 591 (1895).

[2]) Loc. cit.

[3]) Vergl. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 258.

[4]) Die Anordnung beim Messen der elektromotorischen Kräfte war die bekannte Ostwalds, die auch von Tower benutzt wurde.

0·826 Volt. Dieselbe Lösung auf die Hälfte verdünnt, gab 0·835 Volt. Vergleicht man diese Werte mit denen in Tabelle 8, so sieht man, ohne weitere Rechnungen anzustellen, dass die in Frage stehenden Lösungen sehr arm an Hydroxylionen sind. Es ist somit bestätigt, dass das Wasser nur wenig zersetzend auf das Salz einwirkt.

Tabelle 8.

v ($NaOH$)	Volts
16	0·726
32	0·733
64	0·743
128	0·756
256	0·769
512	0·783
1024	0·798

Ist mehr Natron als 1 Mol. auf 1 Mol. Borsäure vorhanden, so bildet das überschüssige Natron fast einfach Natriumionen und Hydroxylionen, d. h. es findet weitere Verbindung nur in geringem Masse statt. Es geht dies aus folgender Messung hervor. Es wurden zu 4 Mol. Borsäure 8 Mol. Natron gesetzt. Die Lösung war $^1/_{16}$-normal bezogen auf das überschüssige Natron. Auf die angegebene Weise wurde der Potentialsprung dieser Lösung gegen eine Mangansuperoxydelektrode zu 0·729 Volt bestimmt. Die $^1/_{16}$-normale Natronlauge gab (Tabelle 8) 0·726 Volt, also nahe denselben Wert. Es wird dies auch durch die thermochemischen Daten bestätigt, denn es findet nur eine bedeutende Wärmeentwickelung statt, bis 1 Mol. Natron auf 1 Mol. Borsäure vorhanden ist.

Obige Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Es giebt in wässeriger Lösung nur eine freie Borsäure H_3BO_3, die auch alsbald entsteht, wenn das Anhydrid oder ein partielles Anhydrid derselben in Wasser aufgelöst wird.

2. Eine Lösung von krystallisiertem Borax ist gleich einer Mischung, welche aus den äquivalenten Mengen von Borsäure und Natron entsteht.

3. In konzentrierten Lösungen von Borax existieren Natriumionen und Anionen, die je zwei Atome Bor enthalten. Diese Anionen werden beim Verdünnen hydrolytisch gespalten, so dass in verdünnten Lösungen Natriumionen, Anionen, die ein Boratom enthalten, und ausserdem noch kaum dissociierte Borsäure vorhanden sind.

4. Eine Lösung von metaborsaurem Natron ist gleich einer Lösung, welche aus äquivalenten Mengen von Borsäure plus Natron oder von Borax plus Natron entsteht. Diese Lösung enthält nur wenig Hydr-

oxylionen, und es ist demnach das Salz nur wenig durch Wasser zersetzt. Ferner bedingt ein grösserer Zusatz von Natron als 1 Mol. auf 1 Mol. Borsäure nur wenig weitere Verbindung, da sich in der Lösung nahezu die überschüssige Anzahl Hydroxylionen vorfindet.

3. Verbindungen der Borate mit mehrwertigen Alkoholen.

Die Einwirkung der Borsäure und Borate auf hydroxylierte organische Verbindungen ist schon seit langer Zeit bekannt. Es scheint, dass diese Reaktion zuerst von Biot[1]) beobachtet worden ist. Später fand Dignon[2]), dass, wenn man Borax zu einer Lösung von Mannit setzt, dieselbe die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts dreht. Die Reaktion zwischen Borax und den polyvalenten Alkoholen ist von D. Klein[3]) studiert worden. Er fand, dass, wenn eine Boraxlösung, die bekanntlich alkalisch reagiert, mit Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit, Lävulose, Dextrose oder Galaktose versetzt wird, eine saure Lösung entsteht, welche Karbonate zersetzt. Werden aber diese sauren Lösungen genügend mit Wasser verdünnt, so zeigen dieselben wieder eine alkalische Reaktion. Rohrzucker, Laktose und Arabinose reagierten nicht auf Borax, wie die eben erwähnten Substanzen. Es wurde auch von Donath und Mayrhofer[4]) nachgewiesen, dass die eben beschriebenen sauren Lösungen beim Erhitzen eine alkalische Reaktion zeigen. Klein nimmt an, dass in den sauren Lösungen saure Ester der Borsäure mit der betreffenden hydroxylierten Verbindung vorhanden sind, zu deren Neutralisation das im Borax vorhandene Natrium nicht genügt. Ferner ist die Zersetzung von Karbonaten und sauren Karbonaten durch die besprochenen Lösungen von C. Jehn[5]) studiert worden. Er fand auch, dass Quercit mit Borax keine saure Lösung giebt, und gelangt zu dem Schlusse, dass letztere nur unter Anwendung von solchen polyvalenten Alkoholen bezw. Aldehyden erhalten wird, die so viele Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, als Kohlenstoffatome vorhanden sind. Nach Lambert[6]) reagieren Glykol, Arabit, Arabinose, Dulcit, Mannitose und wahrscheinlich auch Sorbit mit Borsäure wie Mannit. Dagegen reagiert Inosit wie Quercit nicht mit Borsäure auf diese Weise. Lambert schliesst, dass alle polyvalenten Alkohole, die primäre Alko-

[1]) Compt. rend. **14**, 49. [2]) Compt. rend. **78**, 148.

[3]) Bull. soc. chim. **29**, 195; ibid. **29**, 357. — Compt. rend. **99**, 144. — Berichte **17**, 415.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 379.

[5]) Archiv der Pharm. **225**, 250; ibid. **226**, 495.

[6]) Compt. rend. **108**, 1016.

holgruppen enthalten (und nur diese) mit Borax eine saure Lösung bilden, die Karbonate zu zersetzen vermag. Auch sind von Lambert Verbindungen der aromatischen Reihe berücksichtigt worden. Ferner haben Senier und Lowe[1]), sowie Dunstan[2]) die Reaktion von Borax auf polyvalente Alkohole studiert. Letzterer meint, es bilden sich Ester der Borsäure mit dem betreffenden Alkohol, die aber gleich wieder vom Wasser in Borsäure und Alkohol zersetzt werden. Er bringt aber keine experimentellen Thatsachen, die diese Meinung rechtfertigen. Von der so freigewordenen Borsäure könnte übrigens die Einwirkung einer solchen Lösung auf Karbonate überhaupt nicht herrühren, da erstere Karbonate nicht zu zersetzen vermag.

Schliesslich hat Magnanini[3]) in der letzteren Zeit das Problem durch das Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen von hydroxylierten organischen Verbindungen und Borsäure zu lösen versucht. Es sind die entstehenden sauren Lösungen im Gegensatz zu der der Borsäure gute Leiter der Elektrizität. Im Fall des Mannits gelangt Magnanini zu dem Schluss, dass, wenn man Mannit mit Borsäure mischt, die Lösung eine Verbindung enthält, welche aus 1 Mol. Mannit und 3 Mol. Borsäure besteht. Diese Verbindung existiert nur in Gegenwart ihrer Dissociationsprodukte und wird durch Verdünnen hydrolytisch gespalten.

Auch sind Glycerin, Erythrit und Dulcit von Magnanini auf diese Weise studiert worden. Das Resultat war, dass Erythrit schwächer als Mannit wirkt und Glycerin noch schwächer als erstere Substanz. Es stellten sich aber bei Glycerin und Erythrit, sowie beim Dulcit, das Isomere des Mannits, nach dieser Methode keine einfachen, stöchiometrischen Beziehungen heraus.

Versetzt man eine Lösung von Borsäure mit einem grossen Überschuss von Glycerin oder Mannit, so kann man dieselbe unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit Alkali mit ziemlicher Schärfe titrieren. Die Lösung muss konzentriert sein. Sie reagiert neutral, wenn 1 Mol. Natron auf je 1 Mol. Borsäure vorhanden ist. Wird eine Boraxlösung auf gleiche Weise behandelt, so sind beim Titrieren 2 Mol. Natron auf je 1 Mol. Borax erforderlich. Man könnte wohl zuerst geneigt sein anzunehmen, dass der betreffende Alkohol nur auf die in der Boraxlösung vorhandene freie Borsäure einwirkt. Es ist dies aber nicht der

[1]) Pharm. Journ. (3) **8**, 819.

[2]) Pharm. Journ. (3) **14**, 41 und Amer. Journ. of Pharm. **55**, 447.

[3]) Diese Zeitschr. **6**, 58. — Gazz. chim. **20**, 448; **20**, 441; **21**, II, 134. — Ref. Berichte **23**, 542.

Fall. Der Alkohol wirkt auf das Borsäureion sowohl als auf die Borsäure ein, denn eine Lösung von Natriummonoborat (welche, wie oben gezeigt wurde, gleich ist einer Lösung von 1 Mol. Borsäure plus 1 Mol. Natron), die bekanntlich alkalisch reagiert, wird neutral bei Zusatz von einem grossen Überschuss von Mannit oder Glycerin.

Wir haben uns nun bemüht, die Natur der Verbindung, die entsteht, oder vielmehr die Natur des Anions, welches entsteht, wenn Borax mit Mannit in wässeriger Lösung behandelt werden, näher zu untersuchen. Es ist die Frage unter Anwendung der Gefriermethode bearbeitet worden; auch wurden Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht. Schliesslich sind die Leitfähigkeiten von analogen Lösungen, die durch Anwendung von Glykol, Glycerin und Erythrit an Stelle von Mannit erhalten werden, zur Untersuchung gelangt.

Der benutzte Borax und die Borsäure waren die oben beschriebenen. Der Mannit sowie auch der Erythrit waren die käuflichen als chemisch rein bezeichneten Substanzen. Beim Verbrennen hinterliessen dieselben keinen Rückstand, und die Leitfähigkeiten ihrer Lösungen wichen nicht merklich von der des Wassers ab. Das Glycerin war ebenfalls käufliches. Es war als chemisch rein bezeichnet, enthielt weniger als 1 °/₀ Wasser und war frei von weiteren Verunreinigungen. Eine wässerige Lösung dieses Glycerins wurde hergestellt, und der Gehalt derselben wurde durch Bestimmen des spezifischen Gewichts ermittelt. Die Lösung konnte alsdann beliebig verdünnt werden. Das Glykol war das im Handel vorkommende. Es war nicht vollkommen rein, doch genügte es wohl, um einige Vergleiche zu machen.

Die Lösungen wurden so hergestellt, dass sie die Substanzen in einfachen molekularen Verhältnissen enthielten. Wenn nicht anders angegeben, so ist durch v immer die Anzahl Liter angedeutet, in der 1 g-Mol. Borax vorhanden ist, unabhängig davon, was sonst noch in der Lösung ist.

Tabelle 9 giebt die Gefrierpunktserniedrigungen an, welche Boraxlösungen bei verschiedenen Verdünnungen, sowie bei Zusatz von den verzeichneten Mengen Mannit zeigen.

Tabelle 9. Gefrierpunktserniedrigungen.

v	1 Mol. Borax	1 Mol. Borax + 2 Mol. Mannit	1 Mol. Borax + 4 Mol. Mannit	1 Mol. Borax + 6 Mol. Mannit	1 Mol. Borax + 8 Mol. Mannit
10	0·720	0·792	1·120	1·449	1·845
15	0·537	0·581	0·751	1·014	1·252
20	0·429	0·459	0·570	0·759	0·937
30	0·309	0·340	0·392	0·518	0·647
40	0·242	0·279	0·300	0·389	0·503

Es ergiebt sich aus dieser Tabelle, dass durch Zusatz von 2 Mol. Mannit zu 1 Mol. Borax die Gefrierpunktserniedrigung nur wenig verändert wird. Die Anzahl der vorhandenen Moleküle ist also nicht wesentlich verschieden; es sind die 2 Mol. Mannit mit den vorhandenen Molekülen in Verbindung getreten. Für die Konzentration $^1/_{10}$ g-Mol. Borax per Liter ist oben angedeutet worden, dass das Anion zwei Boratome enthält. Es hat sich daher 1 Mol. Mannit mit diesem komplexen zwei Boratome enthaltenden Ion verbunden, und enthält demnach das neue Ion zwei Boratome sowie 1 Mol. Mannit. Ein weiterer Zusatz von 2 Mol. Mannit giebt nahezu eine Gefrierpunktserniedrigung, als ob weitere Verbindung nicht stattfände. Letzteres ist aber nicht der Fall, denn nach Zusatz der ersten 2 Mol. Mannit ist die Lösung fast neutral oder doch nur schwach sauer, dagegen bedingen die weiteren 2 Mol. Mannit eine stark saure Reaktion; ein Zeichen, dass in der That weitere Verbindung stattgefunden hat. Die saure Reaktion rührt aber von den Wasserstoffionen der gebildeten stärkeren Säure her, die auch die Vergrösserung der Gefrierpunktserniedrigung bedingen. Mischt man Borsäure und Mannit, so zeigt die entstehende, stark saure Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung, welche nahezu gleich der ist, die man erhalten würde, wenn Mannit und Borsäure nicht aufeinander einwirkten. Eine Lösung, die $^1/_5$ g-Mol. Borsäure per Liter enthielt, gab die Gefrierpunktserniedrigung 0·399, und nachdem $^1/_5$ g-Mol. Mannit zugegeben war, wurde die Gefrierpunktserniedrigung 0·723 gefunden. Unter Annahme, dass sich Borsäure und Mannit nicht verbinden, berechnet sich die Gefrierpunktserniedrigung für die Mischung zu etwa 0·780.

Es bildet Mannit mit Borsäure eine komplexe Boromannit-Säure, die reichlich Wasserstoffionen liefert. Aus dem Gesagten, dass Borsäure plus Mannit im Überschuss eine Lösung giebt, zu deren Neutralisation 1 Mol. Natron auf je 1 Mol. Borsäure nötig ist, geht hervor, dass in der Lösung (wenn die Dissociation vollständig ist) 1 Wasserstoffion für je 1 Mol. Borsäure existiert. Wäre also in der eben beschriebenen Lösung von $^1/_5$ g-Mol. Borsäure plus $^1/_5$ g-Mol. Mannit die Dissociation vollständig, so würde die Gefrierpunktserniedrigung 0·780 sein, dieselbe, wie wenn die Substanzen gar nicht aufeinander einwirkten, denn es wäre dieselbe Anzahl von Teilmolekülen vorhanden. Nun ist aber bei der erwähnten Verdünnung die Dissociation nicht vollständig. Es zeigt dies auch die geringere Gefrierpunktserniedrigung 0·723 an. Magnanini hat nachgewiesen, dass die Boromannit-Säure beim Verdünnen hydrolytisch gespalten wird. Hierdurch wächst die Anzahl der vorhandenen Teilmoleküle und folglich auch die Gefrierpunktserniedrigung, d. h. verhältnismässig.

Natriumsalze sind bekanntlich am stärksten dissociiert. Es wurde Natron zu einer Lösung von Borax gesetzt, so dass 1 Mol. Natron auf 1 Mol. Borsäure zugegen war. Es ist diese Lösung eine Lösung von Natriummonoborat, wie bereits gezeigt wurde. Sie enthält Natriumionen, Borsäureionen und etwas nicht dissociiertes Natriummonoborat. Die Lösung reagiert alkalisch, setzt man aber Mannit hinzu, so wird sie schliesslich neutral. Es bilden sich in diesem Falle also keine Wasserstoffionen. Eine Lösung von Natriummonoborat plus Mannit im Überschuss enthält wesentlich Natriumionen, Ionen der Boromannitsäure, überschüssige Mannitmoleküle und etwas nicht dissociiertes Natriumsalz der Boromannitsäure. Letzteres ist verhältnismässig etwas geringer wie im Falle der einfachen Lösung von Natriummonoborat, da die Boromannitsäure stärker als Borsäure ist, doch dürfte der Unterschied nicht gross sein, da Natriumsalze alle stark dissociiert sind. Aus diesen Betrachtungen geht nun hervor, dass, wenn man die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt, die Lösungen von Natriummonoborat bei Zusatz von Mannit zeigen, man entscheiden kann, wie weit der Mannit in Verbindung geht. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse einer solchen Untersuchung verzeichnet. Es ist v das Volum, in welchem 1 g-Mol. NaH_2BO_3 enthalten ist.

Tabelle 10.

Gefrierpunktserniedrigungen.

v	$Na_2B_4O_7 + 2\,NaOH = 4\,NaH_2BO_3$	$4\,NaH_2BO_3$ + 2 Mol. Mannit	$4\,NaH_2BO_3$ + 4 Mol. Mannit	$4\,NaH_2BO_3$ + 6 Mol. Mannit	$4\,NaH_2BO_3$ + 8 Mol. Mannit
2·5	1·292	0·859	0·852	1·175	1·562
3·75	0·897	0·621	0·591	0·773	1·029
5·0	0·689	0·494	0·491	0·598	0·772
7·5	0·471	0·360	0·361	—	—
10·0	0·360	0·284	0·283	—	—

Es ist also ersichtlich, dass ein Zusatz von 2 Mol. Mannit nicht nur keine grössere Gefrierpunktserniedrigung hervorbringt, sondern sogar die Erniedrigung verringert. Es ist daher die Anzahl der Teilmoleküle in der Lösung geringer, und zwar ergiebt sich aus den Resultaten, dass durch Zusatz von 2 Mol. Mannit die vorhandene Anzahl der Teilmoleküle um zwei verringert worden ist. Es sind nun in der Lösung 2 Mol. Mannit auf 4 Mol. Natriummonoborat vorhanden; es verbinden sich also nach dem Gesagten zwei der borenthaltenden Anionen[1]) mit einem Molekül Mannit, so dass ein komplexes Anion entsteht, welches zwei Boratome und ein Molekül Mannit enthält, wie das

[1]) Diese Anionen enthalten, wie gezeigt wurde, nur 1 Boratom.

denn auch beim Borax der Fall war. Ein weiterer Zusatz von 2 Mol. Mannit bedingt fast keine Änderung der Gefrierpunktserniedrigung. Es gehen diese Mannit-Moleküle also weiter in Verbindung, indem sich ein Anion, welches 2 Boratome und 2 Mol. Mannit enthält, bildet. Es ist dies auch wohl beim Borax der Fall, aber da bilden sich eben die Wasserstoffionen, die einen grossen, vorher nicht vorhandenen Einfluss auf die Gefrierpunktserniedrigung ausüben und daher das Resultat nicht so einfach und eindeutig erscheinen lassen. Eine weitere Zugabe von Mannit bedingt keine weitere Verbindung, wie aus den Gefrierpunktserniedrigungen hervorgeht. Die komplexen Ionen werden beim Verdünnen mit Wasser hydrolytisch gespalten, indem sich schliesslich wieder das Anion der Borsäure und Mannit-Moleküle bilden.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Boraxlösungen, die verschiedene Quantitäten Mannit, Erythrit, Glycerin oder Glykol enthalten, sind in den nachstehenden Tabellen 11, 12, 13 und 14 angegeben. Wie zuvor bezieht sich v auf die Menge des vorhandenen Borax.

Tabelle 11.

Borax und Mannit.

	1 Mol. Borax	+ 1 Mol. Mannit	2 Mol. Mannit	3 Mol. Mannit	4 Mol. Mannit	6 Mol. Mannit	8 Mol. Mannit	10 Mol. Mannit
v	u	u	u	u	u	u	u	u
10	104·8	—	85·7	—	75·1	—	—	—
20	117·7	—	100·8	—	91·7	—	—	—
40	129·8	121·0	113·9	108·4	104·3	100·4	97·8	95·5
80	138·1	129·6	123·2	*116·7	113·6	109·9	108·1	106·1
160	145·8	135·7	128·9	123·7	*120·5	117·2	114·9	114·1
320	149·1	140·7	134·3	129·5	126·4	122·3	121·3	119·4
640	152·4	144·8	139·6	134·9	132·4	*127·6	126·5	124·4
1280	155·5	148·8	144·3	140·8	138·5	133.9	131·8	*128·9

Tabelle 12.

Borax und Erythrit.

	1 Mol. Borax	+ 3 Mol. Erythrit	6 Mol. Erythrit	10 Mol. Erythrit	15 Mol. Erythrit	20 Mol. Erythrit
v	u	u	u	u	u	u
40	129·8	117·6	111·6	107·1	102·4	—
80	138·1	128·0	122·0	*118·3	115·2	112·3
160	145·8	135·0	130·8	127·6	*126·1	122·7
320	149·1	142·4	138·0	134·6	133·1	*129·9
640	152·4	148·2	145·0	141·4	139·9	137·6
1280	155·5	153·3	150·6	147·9	146·8	145·3

Tabelle 13.

Borax und Glycerin.

	1 Mol. Borax	+ 1 Mol. Glycerin	2 Mol. Glycerin	3 Mol. Glycerin	4 Mol. Glycerin	6 Mol. Glycerin	8 Mol. Glycerin	10 Mol. Glycerin	30 Mol. Glycerin	40 Mol. Glycerin	60 Mol. Glyc.
v	*u*	*u*	*u*	*u*	*u*	*u*	*u*	*u*	*u*	*u*	*u*
40	129·8	127·1	124·7	123·1	121·9	118·6	117·3	115·1	102·5	—	—
80	138·1	136·4	134·7	133·2	132·7	129·7	128·1	126·8	*117·7	113·3	109·0
160	145·8	143·9	142·7	141·6	140·3	139·3	137·4	135·8	129·0	*125·4	122·9
320	149·1	148·4	147·9	147·1	146·3	145·9	144·3	143·2	137·6	135·1	*132·8
640	152·4	152·5	152·1	151·9	150·9	151·0	150·1	149·1	145·1	142·7	141·5
1280	155·5	155·5	155·2	155·4	—	154·7	154·5	154·3	150·3	149·6	148·2

Tabelle 14.

Borax und Glykol.

	1 Mol. Borax	+ 10 Mol. Glykol	20 Mol. Glykol
v	*u*	*u*	*u*
40	129·8	124·5	119·5
80	138·1	135·4	132·8
160	145·8	143·1	142·3
320	149·1	148·1	147·8
640	152·4	151·7	152·4
1280	155·5	154·4	155·0

Es ist schon erwähnt worden, dass die stark sauer reagierende Lösung, die man erhält, wenn Borax mit einem der genannten polyvalenten Alkohole versetzt wird, mit Wasser verdünnt wird, wieder alkalisch reagiert. Beim Bestimmen der Leitfähigkeiten wurde die Konzentration ermittelt, wo die Flüssigkeit alkalisch wird. Die Methode war folgende. Die Verdünnungen bei der Leitfähigkeitsbestimmung wurden nach Ostwald[1]) mittels zwei 10 ccm-Pipetten hergestellt, von denen die eine gerade 10 ccm aufnimmt, die andere 10 ccm auslaufen lässt. Die 10 ccm, die man dem Widerstandsgefässe jedesmal entnimmt, wurden in eine kleine Porzellanschale gethan und die Reaktion durch Zusatz von ein Paar Tropfen Phenolphtaleïn geprüft. Die Konzentrationen, bei denen die alkalische Reaktion eintritt, sind in den Tabellen mit einem * bezeichnet.

Um die Resultate übersichtlicher zu machen, haben wir die graphische Methode der Darstellung gewählt. Es sind die Resultate der Tabellen 11, 12 und 13, bezw. in Figuren 1, 2 und 3 dargestellt, indem die Leitfähigkeiten als Ordinaten und die zugehörigen Konzentrationen als Abscissen in die Koordinatensysteme eingetragen sind. Betrachten wir Fig. 1, so ist zunächst klar, dass die Leitfähigkeit der

[1]) Hand- und Hilfsbuch S. 272 und 278.

Boraxlösung bei Zusatz von Mannit abnimmt, doch wird der relative Einfluss des hinzugefügten Mannit immer kleiner, je mehr Mannit schon vorhanden ist. So wird durch das zweite Molekül Mannit die Leitfähigkeit verhältnismässig nicht so stark herabgedrückt, wie durch das erste. Bei der Verdünnung $v = 40$ erniedrigen 2 Mol. Mannit die Leitfähigkeit um 15·9 Einheiten. Bei derselben Verdünnung erniedrigen 2 Mol. Mannit (Tabelle 11) die Leitfähigkeit nur um 2·3 Einheiten, wenn schon 8 Mol. Mannit vorhanden sind. Es ist also dies Verhältnis etwa 7 zu 1.

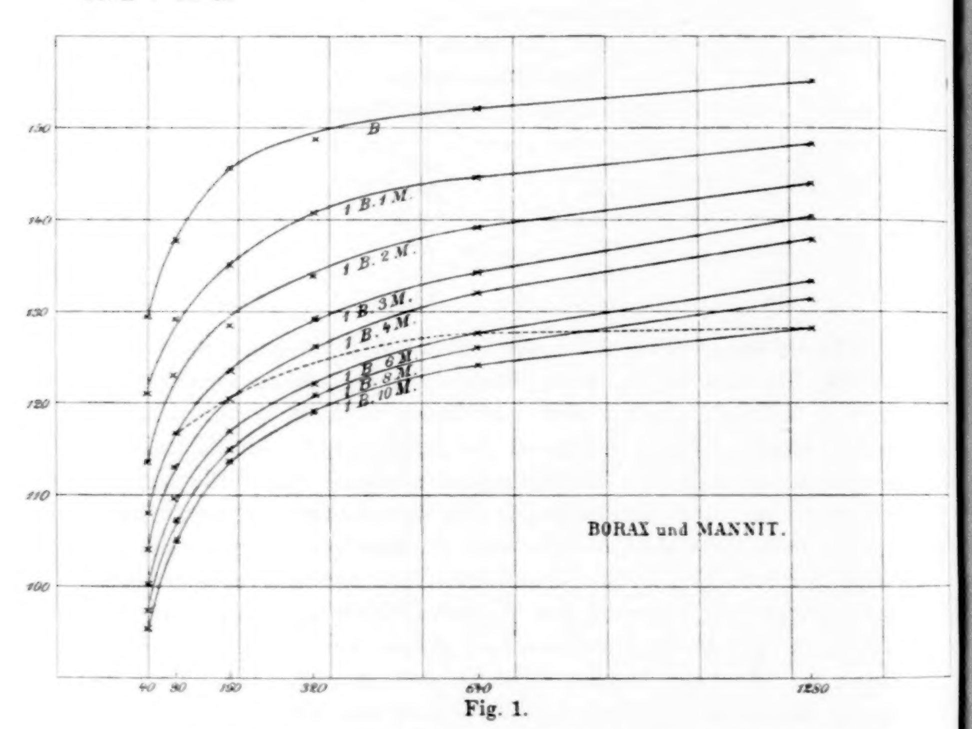


Fig. 1.

Das Verhalten dieser Lösungen wird klar, wenn man die oben geschilderten aus den Gefrierpunktsbestimmungen abgeleiteten Schlüsse in Betracht nimmt. Mannit zu einer Boraxlösung gesetzt, geht in Verbindung, indem sich komplexe Ionen bilden, und zwar geht diese Verbindung vor sich, bis auf 1 Mol. Borax 4 Mol. Mannit vorhanden sind. Diese komplexe Ionen wandern langsam und bedingen somit eine Verminderung der Leitfähigkeit, sie erleiden aber beim Verdünnen hydrolytische Spaltung. Letztere wird durch einen Überschuss von Mannit zurückgedrängt. Aber es wirkt, wie Arrhenius schon gezeigt hat,

der Mannit auch verlangsamend auf die Geschwindigkeit der vorhandenen Ionen ein und drängt die Dissociation der Elektrolyte zurück. Auf stark dissociierte Stoffe ist letzterer Einfluss verhältnismässig gering und rührt die Verminderung der Leitfähigkeit hauptsächlich von der Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen her. Auch wirken hydroxylierte Verbindungen wie die polyvalenten Alkohole und die Zuckerarten relativ wenig auf die Dissociation der Salze der schwachen Säuren ein.

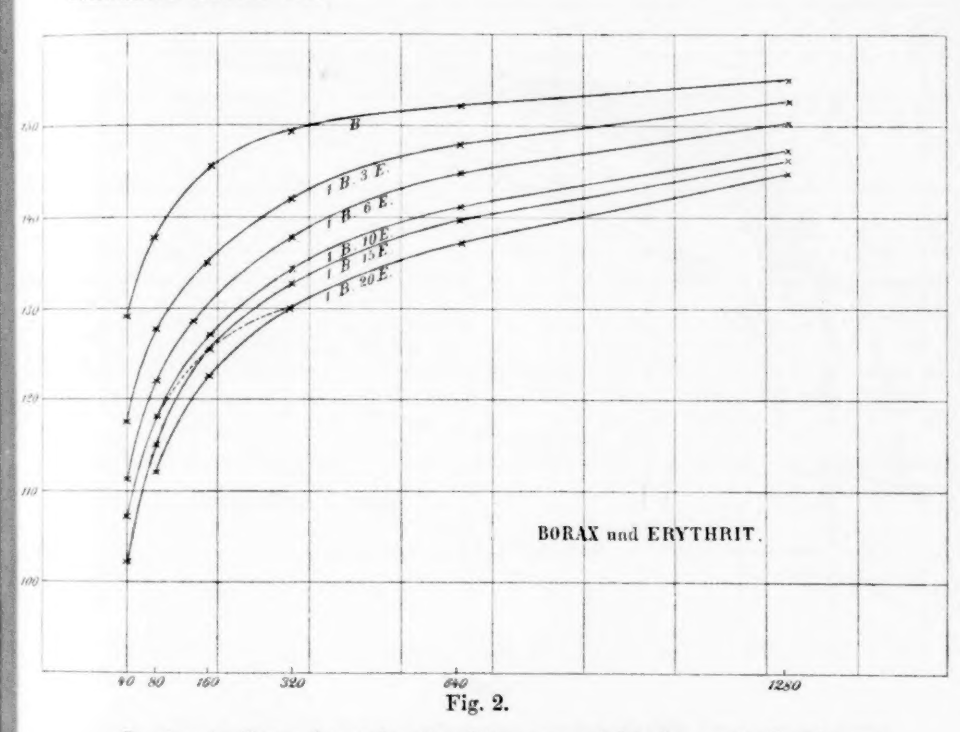


Fig. 2.

In den in Betracht stehenden Lösungen wirkt der erste Zusatz von Mannit erniedrigend auf die Leitfähigkeit ein, indem sich komplexe Ionen bilden, die langsam wandern. Ein weiterer Zusatz bildet noch grössere Ionen, die die Leitfähigkeit noch mehr vermindern. Es bilden sich aber zugleich Wasserstoffionen, welche die Leitfähigkeit wieder zu erhöhen streben. Beim Verdünnen werden die komplexen Ionen gespalten, dadurch werden die Ionen kleiner und wandern daher schneller. Andererseits verschwinden aber die Wasserstoffionen, indem sich die kaum dissociierte Borsäure bildet und so die Leitfähigkeit erniedrigt wird. Der vorhandene Mannit verringert noch die Wanderungsgeschwin-

digkeit der Ionen und drängt die Dissociation etwas zurück. Die thatsächlich beobachtete Leitfähigkeit bei irgend einer Verdünnung ist also durch die algebraische Summe dieser Einflüsse bedingt. Die Punkte, wo die Lösungen alkalisch werden, sind in den Figuren mit einem * bezeichnet und ist die Kurve durch die punktierte Linie dargestellt.

Eine Betrachtung der Fig. 2 und 3 lehrt, dass bei Erythrit, resp. Glycerin, Analoges vorliegt. In beiden Fällen wird die Leitfähigkeit

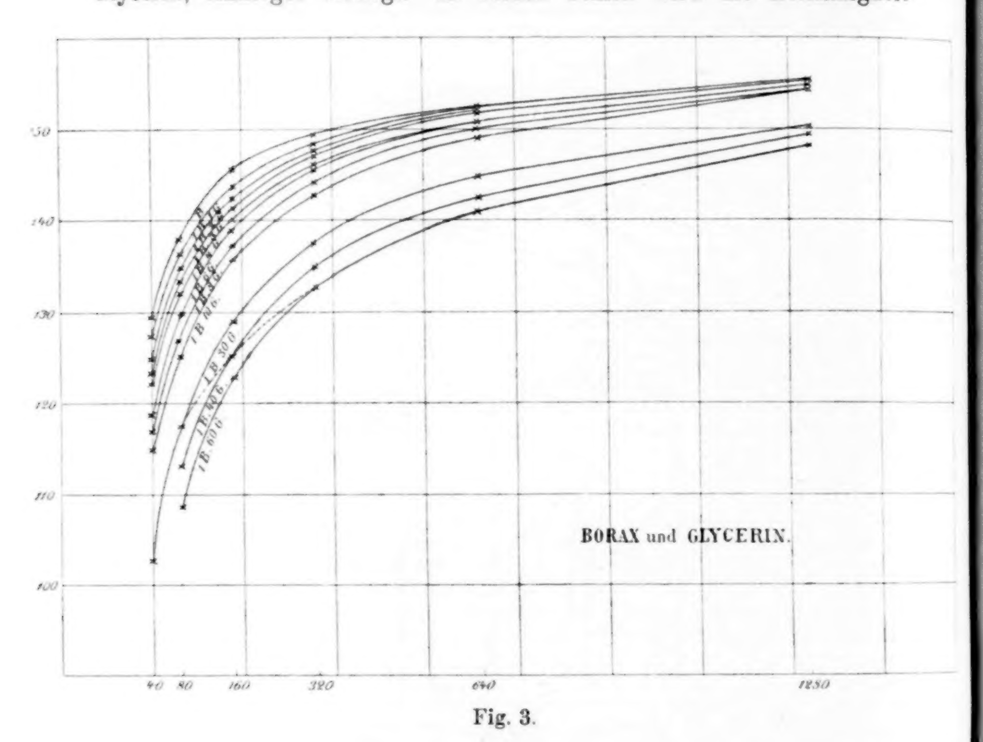


Fig. 3.

durch Zusatz des betreffenden Alkohols stark erniedrigt. Wie beim Mannit hat auch hier der erste Zusatz einen relativ grösseren Einfluss. Der Einfluss von Erythrit ist, wie ersichtlich, geringer als der von Mannit, und der Einfluss des Glycerins ist noch geringer als ersterer. Vergleicht man den Gang der Kurven in Fig. 1, 2 und 3, so erhellt, dass die Mannitverbindung am stabilsten und die Glycerinverbindung am schwächsten ist. Die Erythritverbindung beansprucht, was Stabilität anbetrifft, eine Stelle zwischen diesen beiden[1]).

[1]) Vergl. Magnaninis ähnliche Resultate, die oben erwähnt worden sind.

In Fig. 3 nähern sich die Kurven bei den grösseren Verdünnungen mehr und mehr der Boraxkurve. Wäre die hydrolytische Spaltung vollständig und übte das Glycerin keinen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen aus, so würden die Kurven bei den grossen Verdünnungen mit der Boraxkurve zusammenfallen, was in den obersten drei Kurven auch zutrifft. In Fig. 2 weichen die Kurven schon mehr von der Boraxkurve ab; am meisten aber tritt dies beim Mannit Fig. 1

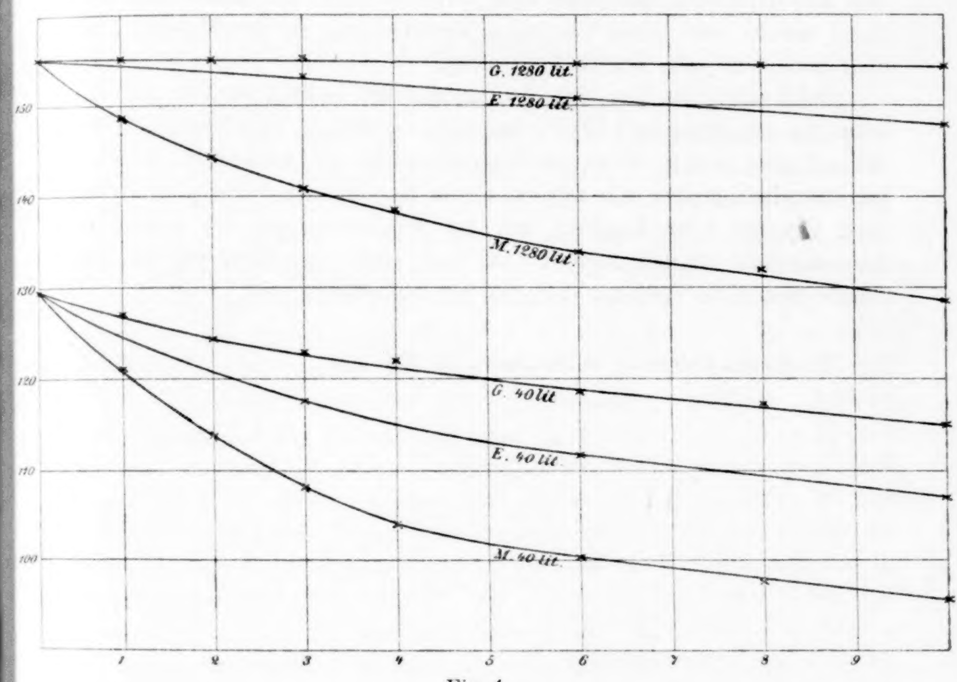


Fig. 4.

hervor. Je mehr Hydroxylgruppen also der Alkohol besitzt, je mehr wird die Leitfähigkeit vermindert, indem die Ionen langsamer wandern und auch die Verbindung nicht so leicht hydrolytisch gespalten wird[1]. Die grössere Stabilität der Mannitverbindung geht auch daraus hervor, dass bei der Konzentration $v = 40$ 4 Mol. Mannit auf 1 Mol. Borax genügen, um saure Reaktion zu erzeugen; bei derselben Konzentration bedarf es wenigstens 10 Mol. Erythrit bezw. 30 Mol. Glycerin, um dieses zu bewirken. Man sieht dies am besten aus Fig. 4, wo die Leitfähigkeiten der Glycerin, Erythrit und Mannit enthaltenden Lösungen

[1] Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892).

bei den Verdünnungen 40 und 1280 in ein Koordinatensystem eingetragen sind, indem die Abscissen die Anzahl der vorhandenen Moleküle des betreffenden Alkohols und die Ordinaten die Leitfähigkeit angeben. Wir sehen aus den Kurven bei der Konzentration $v = 40$, dass die des Mannits am stärksten gekrümmt ist, die des Erythrits weniger und die des Glycerins am wenigsten. Bei der Konzentration $v = 1280$ ist die Kurve des letztgenannten Alkohols fast eine Gerade; es sind Dissociation und Hydrolyse also sehr weit vorgeschritten. Die Kurve des Erythrits weicht nur wenig von einer Geraden ab, die des Mannits zeigt aber noch eine sehr starke Krümmung.

Schliesslich ist aus Tab. 14, welche die Leitfähigkeiten von Mischungen von Borax und Glykol darstellt, ersichtlich, dass letzterer Alkohol auf ganz analoge Weise wie Glycerin wirkt, nur schwächer. Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen von Natriummonoborat plus Glykol, resp. Glycerin oder Erythrit, um die Molekulargrösse des komplexen Ions wie beim Mannit festzustellen, sind nicht ausgeführt worden. Es dürfte dies einer späteren Abhandlung vorbehalten sein.

Madison, University of Wisconsin, 30. Mai 1896.

Ueber den Einfluss der Bindung auf das optische Drehungsvermögen.

Von

Paul Walden.

Schon gelegentlich der von mir vor längerer Zeit durchgeführten Bearbeitung[1]) des gesamten, seiner chemischen Konstitution nach bekannten optischen Materials ist mir die Thatsache aufgefallen, dass die höchsten Drehungswerte gerade bei solchen Gebilden zu treffen sind, welche Ringe enthalten. Ich verweise auf die optisch aktiven Benzol-, Naphtalin-, Piperidin- und Chinolinabkömmlinge, unter denen ich nur die Mandelsäure, Isopropylphenylglykolsäure, Tropasäure, Shikiminsäure, die Terpene und Kampfer, die Santoninverbindungen, die Alkaloïde namhaft mache, um jene enorm steigernde Rolle der Ringbindung auf die Grösse der optischen Drehung zu belegen. Andererseits drängt sich der Betrachtung auch der Einfluss der Ringbildung, die ganz unvermittelt starke Änderung des Drehungsvermögens beim Übergang eines aktiven Körpers mit offenen Ketten in einen solchen mit Ringbindung auf. Dieser Vorgang lässt sich studieren 1. an den zur Laktonbildung geeigneten Oxysäuren, z. B. Milchsäure mit $[\alpha]_D = + 2^0$ und Milchsäureanhydride, Laktid mit $[\alpha]_D = - 86^0$, ferner *d*-Glukonsäure $[\alpha]_D = \mp 0^0$, ihr Lakton $[\alpha]_D = + 68^0$; 2. an der Anhydridbildung zweibasischer Säuren, z. B. *d*-Kampfersäure mit $[\alpha]_D = + 52^0$, *d*-Kampfersäureanhydrid $[\alpha]_D = - 3.7^0$; 3. an der Imidbildung, z. B. Kampfersäure $[\alpha]_D = + 52^0$, Kampfersäureimid $[\alpha]_D = - 11^0$, Glutaminsäure $[\alpha]_D = + 32^0$, Glutimid (bezw. Pyroglutamid) $[\alpha]_D = - 40^0$; 4. beim Vergleich der aliphatischen Kampfer mit ihren Ringisomeren, z. B. Likareol $[\alpha]_D = - 12^0$, Borneol $[\alpha]_D = - 38^0$.

Dem Einfluss der Ringbindung, der Laktonbildung, der Häufung von Ringen durch Substitution in der aktiven Molekel hat van't Hoff[2]) in seiner klassischen Raumchemie eine ausgedehnte Betrachtung gewidmet, indem er gleich in der Einleitung zu diesem Kapitel bemerkt:

---

[1]) Handbuch der Stereochemie von Bischoff und Walden, I. Teil 1892/93.

[2]) Lagerung der Atome im Raume (1894), S. 109 ff.

„Die Wechselwirkung von mehreren Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoff, die eventuell von Ringbindung begleitet ist, scheint einen ganz auffallenden Einfluss auf die Grösse und das Zeichen der Drehung zu haben.“

Vom Standpunkte der Guyeschen Hypothese lassen sich nun diese erheblichen Änderungen der Drehungsgrössen nicht erklären, noch weniger voraussehen, denn — um bei den von mir angeführten Fällen der Lakton-, Anhydrid- und Imidbildung zu bleiben — die Änderung der Massen um $H_2O = 18$ durch Wasseraustritt und um $NH_3 = 17$ durch Ammoniakverlust kann unmöglich jene Änderungen der Drehung bewirken, wenn man bedenkt, wie geringfügig die Rolle einer CH_2-Gruppe $= 14$ in Bezug auf die Drehungsgrössen ist. Der Hauptanteil muss daher in den obigen Fällen andern Faktoren zugeschrieben werden; welche Faktoren könnten nun in Betracht kommen? Dass durch die Ringbindungen und -bildungen die räumlichen Verhältnisse in den Molekeln (gegenseitiger Abstand und Einfluss der Atome) eine einschneidende Änderung erleiden müssen, ist ja ohne weiteres als wahrscheinlich zuzugeben; dass ferner dabei die Ätherdichtigkeit und -elastizität einem Eingriff unterworfen werden könnte, wird auch zuzugeben sein. Diese beiden Faktoren lassen sich nun experimentell untersuchen und ihre Rolle auf die spezifische Drehung näher bestimmen, man braucht nur die Volumverhältnisse, sowie die Daten der optischen Brechung und Dispersion zu ermitteln, um die etwaigen Beziehungen und Rückwirkungen dieser Umstände auf die Drehung aufzudecken. Dass ich nun nicht die angeführten und charakteristischen Verbindungen in dieser Beziehung untersucht habe, sondern mein Augenmerk auf andere Objekte richtete, erklärt sich aus dem Aggregatzustande jener Körper, die Messungen hätten in Lösungen vorgenommen werden müssen, wodurch die Verhältnisse verwickelter und die Schlüsse weniger zuverlässig geworden wären.

Ich habe mich daher dem Studium nur flüssiger, aktiver Individuen zugewandt und — dem Charakter der gewählten Körper entsprechend — den Einfluss der beregten zwei Faktoren auf anderem Wege zu eruieren versucht: ausgehend von Körpern mit einfachen Bindungen und offenen Ketten bin ich zu solchen mit zweifacher und dreifacher Kohlenstoffbindung und offenen Ketten übergegangen, die hierbei vollzogene Massenänderung um je $2H = 2$ kann — weil minim — als gegenstandslos betrachtet werden, während erfahrungsgemäss die Änderungen in der Raumerfüllung und der Ätherdichtigkeit bei diesen Eingriffen in die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs erheblich sind. Wie

spiegeln sich nun diese Änderungen in den Grössen der optischen Drehung wieder?

In den nachstehenden optisch rechtsdrehenden Estern wird die optisch aktive Gruppe repräsentiert durch den l-Amylalkohol; die Beispiele sind so gewählt worden, dass sowohl eines, als auch zwei und drei Amylradikale zum Vergleich herangezogen worden sind, d. h. es sind die Amylester sowohl ein-, als auch zwei- und dreibasischer Säuren untersucht worden; auch die Rolle der Ringe ist zu illustrieren versucht worden, es sind sowohl Säuren der Fettreihe, als auch Benzol- und Naphtalinabkömmlinge mit dem aktiven Amylrest verbunden worden.

Da bei den ungesättigten Verbindungen häufig Polymerisationen auftreten, so musste für alle solche Körper der Beweis erbracht werden, dass ihre Molekulargrössen die normalen sind, weil erst unter diesen Verhältnissen eine Vergleichung der gesättigten mit den ungesättigten Verbindungen zulässig ist: die Ermittelung der Molekulargrösse geschah nach der Methode von Traube, Errechnung des Molekularvolums aus den von Traube beigebrachten Zahlen (s. weiter unten) und Gegenüberstellung dieses berechneten Wertes dem nach Kopp aus Molekulargewicht durch Dichte direkt zu ermittelnden, die Übereinstimmung beider Grössen beweist dann den normalen Zustand des Esters.

Der Vergleich der Molekularvolumina für die gesättigten mit den für die ungesättigten aktiven Körper ermittelten Werten konnte uns eine etwaige Auskunft über die Rolle des Raumfaktors geben; für denselben haben wir bekanntlich ein noch anderes Mass, nämlich die Molekularrefraktion nach der n^2-Formel, welche dem von den Molekeln eingenommenen Raum gleich oder proportional zu setzen ist. Der zweite oben beregte Faktor, die Änderung der Ätherdichtigkeit, konnte durch Ermittelung der Molekularrefraktion (und -dispersion) und ihrer Vergleichung mit den aus den Atomrefraktionen errechneten Daten verfolgt werden.

Dementsprechend bringen die nachfolgenden Tabellen — neben Darstellung und Siedepunkt — 1. das spezifische und Molekulargewicht, 2. die nach Traube[1]) berechneten Molekularvolumina, 3. Angaben in

---

[1]) Berl. Ber. **28**, 2724. 2924; **29**, 1025:

Für			
C	0·9 ccm	1 Benzolring	— 13·2 ccm
H	3·1	1 Äthylenbindung	— 1·7
(CO, bez. $O\langle^{C}_{C}$)	5·5	1 Acetylenbindung	— 2 × 1·7
		1 Naphtalinring	— 24·6
Cl	13·2		

Betreff des optischen Drehungsvermögens, 4. Angaben über die molekulare Dispersion. Für die letzteren Konstanten benutzt Gladstone[1]) den Ausdruck $= \left(\frac{n_H - n_A}{d}\right) M$, während Brühl[2]) dem der n^2-Refraktionsformel nachgebildeten Ausdruck $= \left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right) \frac{M}{d}$ den Vorzug giebt. Da zu meinen Versuchen das Abbesche grosse Refraktometer mit Dispersionsapparat diente, so konnte bekanntlich nur die Farbenzerstreuung zwischen dem Farbenintervall F und C direkt abgeleitet werden; wegen der diesem Apparat anhaftenden Versuchsfehler habe ich eine Umrechnung auf die andern Strahlen unterlassen zu müssen geglaubt und gebe als molekulare Dispersion $= \left(\frac{n_F - n_C}{d}\right) M$, welche mir einen direkten Vergleich mit mehreren von Brühl[3]) ermittelten Werten gestattete und geeignet genug schien, den von mir erstrebten Orientierungszwecken vollauf Rechnung zu tragen.

Es bedeuten:

M = Molekulargewicht des Versuchsobjekts,

Sdp. = Siedepunkt des Versuchsobjekts,

t = Versuchstemperatur ($= 20^0$),

d $= d_{20/4\,\mathrm{vac.}}$ = das bei 20^0 ermittelte, auf Wasser von 4^0 und den luftleeren Raum reduzierte spezifische Gewicht

n = Brechungsexponent für die D-Linie bei 20^0,

R $= \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \cdot \frac{M}{d}$ = Molekularrefraktion,

R_1 = Molekularrefraktion aus den (Conradyschen) Atomrefraktionen berechnet,

$n_F - n_C$ = Dispersion am Abbeschen Refraktometer,

Δ $= \frac{(n_F - n_C)}{d}$ = Molekulardispersion,

V_m $= \frac{M}{d}$ = Molekularvolumen der Versuchsflüssigkeit,

V_T $= \Sigma(l.C + m.H + nO + oCl) + 25{\cdot}9 - (p.$ ⬡ $+ q\,|{=} + r\,|{\equiv})$

= Molekularvolumen nach Traube berechnet,

l = Rohrlänge in Decimetern,

α = der für eine Flüssigkeitsschicht von l dcm für ca. 20^0 und gelbes Licht erhaltene Drehungswinkel,

---

[1]) Journ. of Chem. Soc. **59**, 294 u. 589.

[2]) Diese Zeitschr. **7**, 149.

[3]) Diese Zeitschr. **1**, 355.

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l.d} = \text{spezifische Drehung,}$$

$$[M]_D = \frac{[\alpha]_D . M}{100} = \text{Molekularrotation.}$$

Tab. 1. *n*-Buttersäureamylester, $CH_3.CH_2.CH_2.COOC_5H_{11}$. $M = 158$.

Gewonnen durch Wechselwirkung von reinem Butyrylchlorid und l-Amylalkohol.

Sdp. 178—179° i. D. bei 765 mm Druck,
$t = 20°$. $d = 0{\cdot}8690$.
$n = 1{\cdot}4140$, daraus $R = 45{\cdot}41$, während
$R_1 = 45{\cdot}39$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}00634$, daraus $\Delta = 1{\cdot}153$.
$V_m = 181{\cdot}82$, während
$V_T = 181{\cdot}8$.
$l = 2$ dcm. $\alpha = + 4{\cdot}88°$, daraus $[\alpha]_D = + 2{\cdot}81°$,
$[M]_D = + 4{\cdot}43°$.

Tab. 2. Krotonsäureamylester, $CH_3.CH = CH.COOC_5H_{11}$. $M = 156$.

Feste reine Krotonsäure wurde in l-Amylalkohol gelöst und in der Kälte mit *HCl*-Gas gesättigt; nach dem Waschen und Trocknen wurde bei der fraktionierten Destillation ein chlorhaltiger Ester gewonnen; dagegen gab das folgende Verfahren einen reinen Ester: 10 g Krotonsäure in 15 g l-Amylalkohol gelöst wurden mit 8 g konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten digeriert, nach dem Waschen mit Sodalösung und Trocknen mit kalz. Soda resultierte der analysenreine Ester.

Sdp. 190—192° bei 750 mm.
$t = 20°$. $d = 0{\cdot}8958$.
$n = 1{\cdot}4371$, daraus $R = 45{\cdot}62$, während berechnet
$R_1 = 45{\cdot}00$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}00971$, daher $\Delta = 1{\cdot}69$.
$V_m = 174{\cdot}15$,
$V_T = 173{\cdot}9$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = + 3{\cdot}80°$, demnach $[\alpha]_D = + 4{\cdot}24°$.
$[M]_D = + 6{\cdot}62°$.

Zu allererst müssen wir konstatieren, dass die Molekulargrössen sowohl des gesättigten als auch des korrespondierenden ungesättigten Esters infolge des vorzüglichen Zusammenfallens der V_m und V_T die normalen sind. Was nun speziell den ungesättigten Ester betrifft, so ist zu notieren, dass der berechnete Wert für die Molekularrefraktion erheblich abweicht von dem direkt beobachteten, ferner ist R von Tab. 2 grösser als die Molekularrefraktion für Tab. 1, im gleichen Wechselverhältnis stehen die Δ-Werte für die Dispersion und parallel mit all diesen

ist auch die Molekularrotation mit dem Auftreten der Doppelbindung um ca. 30% gestiegen.

Tab. 3. Isobuttersäureamylester, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH.COOC_5H_{11}$. $M = 158$.

Wurde aus reinem Isobutyrylchlorid und l-Amylalkohol gewonnen.

Sdp. 170—171° i. D. bei 765 mm.
$t = 20°$. $d = 0.8619$.
$n = 1.4100$, daraus $R = 45.42$, während berechnet
$R_1 = 45.39$.
$n_F - n_C = 0.00628$, daher $\Delta = 1.151$.

$$V_m = \frac{M}{d} = 183.32,$$
$$V_T = 181.8.$$

$l = 1$ dcm. $\alpha = + 2.67°$. demnach $[\alpha]_D = + 3.10°$,
$[M]_D = + 4.90°$.

Tab. 4. Methakrylsäureamylester, $CH_2 = C(CH_3) - COOC_5H_{11}$. $M = 156$.

Durch Wechselwirkung von Bromisobuttersäurebromid und l-Amylalkohol wurde reiner Bromisobuttersäure-l-Amylester dargestellt[1]), derselbe wurde nun mit Diäthylanilin am Steigrohr während fünf Stunden zum Sieden erhitzt[2]); die nach dem Erkalten erstarrte Masse ergab nach dem Waschen mit Salzsäure und Trocknen mit kalz. Natriumsulfat und Destillieren im luftverdünnten Raum den gewünschten Ester.

Sdp. 75° i. D. bei 20 mm Druck.
$t = 20°$. $d = 0.8781$.
$n = 1.4241$, daraus $R = 45.24$, während berechnet
$R_1 = 45.00$.
$n_F - n_C = 0.00858$. daher $\Delta = 1.524$.
$V_m = 177.66$,
$V_T = 173.9$.
$l = 1$ dcm, $\alpha = + 3.08°$, demnach $[\alpha]_D = + 3.51°$,
$[M]_D = + 5.47°$.

Schon früher[3]) habe ich Messungen an dem n-Buttersäure- und Isobuttersäureamylester mitgeteilt; durch die vorliegenden Angaben werden dieselben erweitert und verbessert, indem nunmehr — wie es von Guye[4]), Freundler[5]) Frankland und Gregor[6]), Walden[7]), Purdie

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 647. [2]) Vergl. Lieb. Ann. **280**, 251.
[3]) Diese Zeitschr. **15**, 644.
[4]) Bull. soc. chim. **11**, 1110. [5]) Bull. soc. chim. **11**, 366.
[6]) Journ. of chem. soc. (1893), 1423 ff., 524 ff.
[7]) Diese Zeitschr. **15**, 647.

und Williamson[1]) u. a. gezeigt worden ist — auch diese Daten im Einklang stehen mit der allgemeinen Regel, dass die Propylgruppe und Isobutylgruppe optisch stärker wirken als die Isopropyl- und Butylgruppe.

Andererseits zeigen die Tabellen 2 und 4, dass auch bei den isomeren ungesättigten Verbindungen dieselbe Reihenfolge erhalten bleibt, d. h. der Krotonsäureester ist stärker rechtsdrehend als der Methakrylsäureester. Ferner fällt es auf, dass auch hier der ungesättigte Methakrylsäureester eine grössere optische Aktivität besitzt, als der zugehörige gesättigte Isobuttersäureamylester, dass aber wiederum parallel hiermit — jedoch in geringerem Masse als beim isomeren Krotonsäureester — eine Abweichung der gefundenen Molekularrefraktion von der berechneten und eine erhebliche Steigerung der Dispersion zu konstatieren ist. Erwähnen will ich, dass Eykman[2]) an der freien Krotonsäure und Methakrylsäure die gleichen optischen Anomalien gefunden hat. —

Tab. 5. Bernsteinsäurediamylester, $\begin{array}{l} CH_2.COOC_5H_{11} \\ | \\ CH_2.COOC_5H_{11} \end{array}$. $M = 258$.

Wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Bernsteinsäure in l-Amylalkohol gewonnen.

Sdp. 178—180° i. D. bei 25 mm.
$t = 20°$. $d = 0{\cdot}9592$.
$n = 1{\cdot}4340$, daraus $R = 70{\cdot}04$, während berechnet
$R_1 = 70{\cdot}28$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}00716$, daraus $\Delta = 1{\cdot}926$.
$V_m = 268{\cdot}98$.
$V_T = 267{\cdot}1$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +3{\cdot}61°$, $[\alpha]_D = +3{\cdot}76°$,
$[M]_D = +9{\cdot}71°$.

Bekanntlich wird der Bernsteinsäure die Transform zugeschrieben[3]); dementsprechend muss als zugehörige ungesättigte Säure die in der Transkonfiguration vorkommende Fumarsäure zum Vergleich herangezogen werden.

Tab. 6. Fumarsäurediamylester, $\begin{array}{l} CH.COOC_5H_{11} \\ \| \\ CH.COOC_5H_{11} \end{array}$. $M = 256$.

Die Darstellung dieses Esters ist schon in einer vorangegangenen Mitteilung skizziert worden.

---

[1]) Journ. of chem. soc. (1895), 975. [2]) Rec. Trav. chim. **12**, 161.
[3]) Stereochemie von Bischoff und Walden, S. 476.

Sdp. 165° i. D. bei 10 mm.
$t = 20°$. $d = 0{\cdot}9696$.
$n = 1{\cdot}4495$, $R = 70{\cdot}89$, während berechnet
$R_1 = 69{\cdot}89$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}00942$, daraus $\Delta = 2{\cdot}487$.
$V_m = 264{\cdot}03$,
$V_T = 259{\cdot}2$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +5{\cdot}75°$, $[\alpha]_D = +5{\cdot}93°$,
$[M]_D = +15{\cdot}17°$.

Tab. 7. Chlorbernsteinsäurediamylester, $\begin{matrix} CH_2.COOC_5H_{11} \\ CHCl.COOC_5H_{11} \end{matrix}$. $M = 292{\cdot}5$.

Dieser Ester wurde aus inaktiver Chlorbernsteinsäure und l-Amylalkohol unter Einleiten von Salzsäuregas gewonnen.

Sdp. 187—188° i. D. bei 22 mm.
$t = 20{\cdot}0°$. $d = 1{\cdot}0314$.
$n = 1{\cdot}4436$, $R = 75{\cdot}27$, während berechnet
$R_1 = 75{\cdot}23$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}00768$, daraus $\Delta = 2{\cdot}178$.
$V_m = 283{\cdot}6$,
$V_T = 277{\cdot}2$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +3{\cdot}87°$, $[\alpha]_D = +3{\cdot}75°$,
$[M]_D = +10{\cdot}98°$.

Tab. 8. Chlorfumarsäurediamylester, $\begin{matrix} CH.COOC_5H_{11} \\ \| \\ CCl.COOC_5H_{11} \end{matrix}$. $M = 290{\cdot}5$.

Die Gewinnung des Esters ist in meiner vorigen Arbeit angegeben.

Sdp. 187° i. D. bei 14 mm Druck.
$t = 20{\cdot}0°$. $d = 1{\cdot}0560$.
$n = 1{\cdot}4613$, $R = 75{\cdot}53$, während berechnet
$R_1 = 74{\cdot}83$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}00958$, daraus $\Delta = 2{\cdot}636$.
$V_m = 275{\cdot}1$,
$V_T = 269{\cdot}3$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +6{\cdot}10°$, $[\alpha]_D = +5{\cdot}78°$,
$[M]_D = +16{\cdot}78°$.

Tab. 9. Methylbernsteinsäurediamylester, $\begin{matrix} CH_2.COOC_5H_{11} \\ | \\ CH.COOC_5H_{11} \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. $M = 272$.

Aus inaktiver Brenzweinsäure, l-Amylalkohol und Salzsäuregas gewonnen.

Sdp. 172° i. D. bei 18 mm Druck.
$t = 20·0°$. $d = 0·9529$.
$n = 1·4352$, daher $R = 74·53$, berechnet
$R_1 = 74·88$.
$n_F - n_C = 0·0081$, daraus $\Delta = 2·31$.
$V_m = 285·45$.
$V_T = 283·2$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = + 3·50°$, $[\alpha]_D = + 3·67°$,
$[M]_D = + 9·99°$.

$$\begin{array}{l} CH.COOC_5H_{11} \\ \| \\ C.COOC_5H_{11} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Tab. 10. Mesakonsäurediamylester, $C.COOC_5H_{11}$ · $M = 270$.

Sdp. 183—184° i. D. bei 20 mm Druck.
$t = 20·0°$. $d = 0·9698$.
$n = 1·4548$, daraus $R = 75·52$, während berechnet
$R_1 = 74·47$.
$n_F - n_C = 0·0099$, demnach $\Delta = 2·76$.
$V_m = 278·47$,
$V_T = 275·3$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = + 5·75°$, $[\alpha]_D = + 5·93°$,
$[M]_D = + 16·01°$.

Sämtliche soeben in den Tab. 5—10 abgehandelten Säuren gehören dem Typus einerseits der Bernsteinsäure, andererseits der Fumarsäure an; unter denselben haben wir sowohl Halogensubstituierte, wie Alkylderivate, und können daher auch den etwaigen Einfluss der Substitution verfolgen. Im Gegensatz zu den früher besprochenen Säuren (Tab. 1—4) begegnen wir hier Verbindungen mit zwei aktiven Resten. Ungeachtet dieser neuen, veränderten und komplizierteren Umstände treffen wir jedoch bei diesen Körpern dieselben Regelmässigkeiten und Wechselbeziehungen an, wie bei den früheren einfacheren Beispielen: mit dem Auftreten der Doppelbindung an Stelle der einfachen tritt bei allen Beispielen eine erhebliche Drehungszunahme auf; parallel damit nimmt die Dispersion sehr stark zu und die Unterschiede in den Molekularrefraktionen R und R_1 werden gross.

Nachstehend wollen wir noch einen Fall mit drei aktiven Gruppen besprechen.

$$\begin{array}{l} CH_2\,COOC_5H_{11} \\ | \\ CH.COOC_5H_{11} \\ | \\ CH_2.COOC_5H_{11} \end{array}$$

Tab. 11. Trikarballylsäureamylester, $CH.COOC_5H_{11}$. $M = 386$.

Derselbe entstand beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Trikarballylsäure in l-Amylalkohol.

Sdp. 240° bei 25 mm Druck.
$t = 20{\cdot}0°$. $d = 0{\cdot}9973$.
$n = 1{\cdot}4452$, $R = 103{\cdot}1$, während berechnet
$R_1 = 104{\cdot}3$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}0069$, $\varDelta = 2{\cdot}69$.
$V_m = 387{\cdot}05$,
$V_T = 384{\cdot}6$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +4{\cdot}00°$, $[\alpha]_D = +\ 4{\cdot}01°$,
$[M]_D = +15{\cdot}48°$.

Tab. 12. Akonitsäuretriamylester, $\begin{matrix} CH.COOC_5H_{11} \\ \| \\ C-COOC_5H_{11} \\ | \\ CH_2.COOC_5H_{11}. \end{matrix}$ $M = 384$.

Die Akonitsäure entspricht, aller Wahrscheinlichkeit nach, der fumaroïden Form[1]) und stellt daher den zu der Trikarballylsäure gehörigen ungesättigten Typus dar.

Der Ester konnte **nicht** gewonnen werden: 1. beim Sättigen der Lösung von Akonitsäure in l-Amylalkohol mit Salzsäuregas, 2. beim Digerieren derselben Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure. Behufs seiner Darstellung wurde erst der Citronensäuretriamylester isoliert, dieser mit Chloressigsäurebromid in Acetylcitronensäuretriamylester übergeführt und letzterer durch Destillation an der Luft gespalten.

Sdp. 241—243° bei 26 mm.
$t = 20°$. $d = 1.0029$.
$n = 1{\cdot}4572$, $R = 104{\cdot}32$, während berechnet
$R_1 = 103{\cdot}97$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}00913$, daraus $\varDelta = 3{\cdot}496$.
$V_m = 382{\cdot}90$,
$V_T = 376{\cdot}7$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +6{\cdot}18°$, $[\alpha]_D = +\ 6{\cdot}16°$,
$[M]_D = +23{\cdot}66°$.

Auch bei dem eben citierten Säurepaar Trikarballylsäure—Akonitsäure und trotz der Anwesenheit von 3 aktiven Amylresten finden wir alle jene Phänomene wieder, die wir bereits wiederholt konstatieren konnten: auch hier hat die ungesättigte Säure die grössere Drehung und stärkere Dispersion.

Die bisher erörterten Säurepaare gehörten der **Fettreihe** an und sollten uns die Wandlung der optischen Eigenschaften — Refraktion, Dispersion, Drehung — sowie die Änderung des Volumens mit dem Übergang der einfachen Kohlenstoffbindung in die doppelte veranschau-

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **10**, 571.

lichen. Um die vermutete und an dem obigen Beispiele thatsächlich gefundene Regelmässigkeit allgemein gültig zu gestalten, mussten nun auch Vertreter der aromatischen Reihe auf ihr diesbezügliches Verhalten geprüft werden. Als instruktivsten Fall habe ich die Hydrozimmtsäure und die gewöhnliche Zimmtsäure gewählt.

Tab. 13. Hydrozimmtsäureamylester, $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOC_5H_{11}$. $M = 220$.

Die Hydrozimmtsäure in l-Amylalkohol verestert sich leicht durch Salzsäuregas.

Sdp. 172° i. D. bei 28 mm.
$t = 20{\cdot}0°$. $d = 0{\cdot}9721$.
$n = 1{\cdot}4868$, $R = 65{\cdot}07$, während berechnet
$R_1 = 65{\cdot}13$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}0115$, daraus $\Delta = 2{\cdot}603$.
$V_m = 226{\cdot}32$,
$V_T = 224{\cdot}3$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +2{\cdot}20°$, $[\alpha]_D = +2{\cdot}26°$,
$[M]_D = +4{\cdot}98°$.

Tab. 14. Zimmtsäureamylester, $C_6H_5.CH = CH.COOC_5H_{11}$. $M = 218$.

Der Ester wurde rein gewonnen aus Zimmtsäure in l-Amylalkohol beim Digerieren mit konzentrierter Schwefelsäure, während die Anwendung von Salzsäuregas unreine Produkte lieferte.

Sdp. 192° i. D. bei 29 mm.
$t = 20{\cdot}0°$. $d = 0{\cdot}9992$.
$n = 1{\cdot}5385$; $R = 68{\cdot}30$, während berechnet
$R_1 = 64{\cdot}73$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}0234$, daraus $\Delta = 5{\cdot}106$.
$V_m = 218{\cdot}2$,
$V_T = 216{\cdot}4$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +7{\cdot}50°$, $[\alpha]_D = +7{\cdot}51°$,
$[M]_D = +16{\cdot}36°$.

Wenn schon bei den Fettkörpern der Zusammenhang zwischen Rotation und Dispersion, bezw. die Abhängigkeit der Drehungsgrösse von der Bindungsart des C-Atoms zur Evidenz hervortrat, so geschieht solches in noch grösserer Potenz bei den aromatischen Verbindungen: während bei dem Hydrozimmtsäureamylester sowohl die Molekularrefraktion, als auch die Molekularrotation und -dispersion die erwarteten normalen Werte besitzen, hat bei dem Zimmtsäureester die Möglichkeit einer Vorausberechnung dieser Grössen aufgehört, — die berechnete Molekularrefraktion weicht von der direkt beobachteten um mehr als 5% ab, die Dispersion ist ums doppelte gestiegen, die Mole-

kularrotation hat sich mehr als **verdreifacht**, dabei sind beide Ester von normaler Molekulargrösse, wie die vorzügliche Übereinstimmung der Daten für V_m und V_T zeigt.

Wie wird nun die **dreifache** Bindung alle jene optischen Eigenschaften beeinflussen? Wird eine weitere Steigerung stattfinden, wie von der einfachen zur doppelten Bindung, oder gelten hier andere Regeln? Um dies zu erforschen, habe ich den nachfolgenden Ester bereitet und untersucht.

Tab. 15. **Phenylpropiolsäureamylester**, $C_6H_5.C\equiv C.COOC_5H_{11}$. $M = 216$.

Seine Isolierung gelang aus Phenylpropiolsäure und l-Amylalkohol unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure.

Sdp. 210° i. D. bei 55 mm.
$t = 20{\cdot}0°$. $d = 1{\cdot}0035$.
$n = 1{\cdot}5329$; $R = 66{\cdot}79$, während (für $|\equiv = 2{\cdot}4$) berechnet
$R_1 = 63{\cdot}32$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}0201$, daher $\Delta = 4{\cdot}33$.
$V_m = 215{\cdot}35$,
$V_T = 208{\cdot}5$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +5{\cdot}60°$, $[\alpha]_D = +5{\cdot}58°$,
$[M]_D = +12{\cdot}05°$.

Verglichen mit dem Hydrozimmtsäuramylester zeigt, beim Übergang zur dreifachen Bindung, der Phenylpropiolsäureamylester eine mehr als ums doppelte gesteigerte molekulare Drehung, eine sehr erheblich gesteigerte Refraktion und demnach auch eine grosse Dispersion; dagegen zeigt die dreifache Bindung bei ihrer Gegenüberstellung der zweifachen im Zimmtsäureester eine **Abnahme** ihrer Wirkung: sowohl die optische Drehung, als auch die Refraktion, als auch die Dispersion sind in dem dreifach gefundenen Phenylpropiolsäureamylester um bedeutende Beträge geringer als in dem mit zweifacher Bindung ausgestatteten Zimmtsäureamylester.

Nebenbei sei bemerkt, dass auch bei dem dreifach gebundenen **Acetylendikarbonsäurediamylester** das gleiche Verhalten (verglichen mit Fumarsäurediamylester) erkennbar war; von einer Mitteilung der Zahlen habe ich Abstand genommen, weil es mir nicht gelang, diesen Ester halogenfrei zu erhalten. Es ist demnach zu konstatieren, dass beim Übergang von der zweifachen zur dreifachen Bindung andere Regeln Geltung bekommen, indem keine weitere Potenzierung der optischen Anomalien, sondern umgekehrt, eine Annäherung an den einfach gebundenen Typus stattfindet.

Bei den drei soeben erledigten Derivaten der aromatischen Reihe (Tab. 13—15) kann neben der Wirkung der doppelten und dreifachen Bindung auch noch die eingangs erwähnte Anwesenheit des Benzolrings einen Einfluss äussern; dass diese Wirkung der Ringe jedoch nur bedingungsweise zur Geltung kommt, ersieht man aus dem ersten Beispiel der Hydrozimmtsäure, die trotz des Phenylradikales in allen Beziehungen sich nahezu normal verhält. Es muss demnach gefolgert werden, dass der Einfluss der Ringe nur innerhalb einer gewissen Sphäre, bei möglichster Nähe zur aktiven Gruppe, in deutlicher Weise sich äussern kann. Um hierfür einen Beweis in möglichst krasser Form zu erbringen, biete ich in nachstehendem zwei Ester, die zwei aneinandergelagerte Ringe (Naphtalinring) enthalten, und wo die Karboxylgruppe direkt mit den Ringen gebunden ist; um gleichzeitig die Rolle des Orts zu illustrieren, habe ich ein α- und ein β-Derivat meiner Messung zu Grunde gelegt.

Tab. 16. α-Naphtoësäureamylester, α-$C_{10}H_7.COOC_5H_{11}$. $M = 242$.

α-Naphtoësäure wurde in l-Amylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure digeriert und in gewohnter Weise weiter verarbeitet.

Sdp. 222° i. D. bei 25 mm.
$t = 20{\cdot}0°$. $d = 1{\cdot}0605$.
$n = 1{\cdot}5670$; $R = 74{\cdot}55$, während berechnet (für $\overline{|}^5$)
$R_1 = 71{\cdot}44$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}0238$, hieraus $\Delta = 5{\cdot}43$.
$V_m = 228{\cdot}19$,
$V_T = 226{\cdot}5$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +5{\cdot}60°$, $[\alpha]_D = +\ 5{\cdot}28°$,
$[M]_D = +12{\cdot}78°$.

Beim Vergleich mit Körpern von nahezu gleicher inaktiver Masse, z. B. mit dem Bromnormalbuttersäureamylester[1]), wo $M = 237$, und $[\alpha]_D = +2{\cdot}27°$, $[M]_D = +5{\cdot}38°$, erkennen wir ohne weiteres die enorme steigernde Rolle der beiden Ringe gegenüber den Körpern mit offener Kette; wir können aber auch konstatieren, dass, ungeachtet der Zunahme der Massen, die 2 Ringe mehr verstärkend wirken, als ein einziger Ring: Benzoësäureamylester[2]) mit $M = 192$, weist für $[\alpha]_D = +4{\cdot}96°$ auf, während unser α-Naphtoësäureamylester, mit $M = 242$, für $[\alpha]_D = +5{\cdot}28°$ besitzt.

Wie äussert sich bei den Naphtalinderivaten der Einfluss der Stellung? Darauf soll die nächste Tabelle eine unerwartete Antwort geben.

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **15**, 647.
[2]) Guye, Bull. soc. chim. (3) **15**, 294.

Tab. 17. β-Naphtoësäureamylester, β-$C_{10}H_7.COOC_5H_{11}$. $M = 242$.

Wurde, wie in Tab. 16 dargelegt, analysenrein gewonnen.

Sdp. 265° i. D. bei ca. 100 mm.
$t = 20{\cdot}0°$. $d = 1{\cdot}0531$.
$n = 1{\cdot}5682$; $R = 75{\cdot}20$, während berechnet
$R_1 = 71{\cdot}44$.
$n_F - n_C = 0{\cdot}0240$, hieraus $\Delta = 5{\cdot}52$.
$V_m = 229.8$,
$V_T = 226{\cdot}5$.
$l = 1$ dcm. $\alpha = +9{\cdot}84°$, $[\alpha]_D = +\ 9{\cdot}34°$,
$[M]_D = +22{\cdot}61°$.

Wegen der genügenden Übereinstimmung von V_m mit V_T kann auf eine normale Molekulargrösse geschlossen werden. Gegenüber der α-Verbindung sind die Refraktions- und Dispersionswerte um einiges gestiegen, ganz enorm hoch dagegen ist die optische Drehung: von $[M]_D = +12{\cdot}78°$ bei der α-Reihe auf $[M]_D = +22{\cdot}61°$. Dies ist um so unerwarteter, als z. B. nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Freund[1]) im Benzolschema die Beeinflussung der verschiedenen Orte (o-, m-, p-) wohl erkenntlich, aber doch nur gering, — auch sie untersuchten aktive Amylderivate.

Das vorliegende Beispiel beleuchtet am schärfsten den Wert der Massen für die Ableitung der Drehungsgrössen:

$$\text{a.}\quad \underbrace{\beta\text{-}C_{10}H_7COOCH_2-}_{m_4}CH(m_1)\begin{cases}CH_3\ (m_2)\\ C_2H_5\ (m_3)\end{cases}\qquad [\alpha]_D = +9{\cdot}34°.$$

$m_1 = 1$, $m_2 = 15$, $m_3 = 29$, $m_4 = 185$.

Zum Vergleich wählen wir zwei von Guye studierte Ester:

$$\text{b. Nonylsäureamylester}\quad \underbrace{CH_3(CH_2)_7.COOCH_2}_{m_4}CH(=m_1)\begin{cases}CH_3\ (=m_2)\\ C_2H_5\ (=m_3)\end{cases}\qquad [\alpha]_D = +1{\cdot}95°.$$

$m_1 = 1$, $m_2 = 15$, $m_3 = 29$, $m_4 = 171$.

$$\text{c. Laurinsäureamylester}\quad \underbrace{CH_3(OH_2)_{10}COOCH_2}_{m_4}-C-H(=m_1)\begin{cases}CH_3(=m_2)\\ C_2H_5(=m_3)\end{cases}\qquad [\alpha]_D = +1{\cdot}56°.$$

$m_1 = 1$. $m_2 = 15$, $m_3 = 29$, $m_4 = 213$.

In allen drei Fällen sind m_1, m_2 und m_3 identisch; es ändert sich nur m_4: bei b) ist $m_4 = 171$; bei a) $m_4 = 185$; bei c) $m_4 = 213$. Demnach müsste $[\alpha]_D$ für a) zwischen b) und c) hineinfallen und etwa $+1{\cdot}75°$ betragen, statt dessen haben wir $[\alpha]_D = +9{\cdot}34°$ gefunden.

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 396.

In der nachstehenden Übersicht führe ich nacheinander auf: die untersuchten Objekte, ihre Molekulargewichte, spezifischen Gewichte, Molekularvolumina, die beobachteten und berechneten Molekularrefraktionen, die eingangs präzisierte Molekulardispersion, die spezifische Drehung und Molekularrotation und die Differenzen δ in den letzteren Werten, wie sie einer Doppelbindung entsprechen.

	M	d	V_m	$R_{beob.}$	$R_{ber.}$	Δ	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
n-Buttersäureamylester	158	0·8690	181·82	45·41	45·39	1·153	+ 2·81°	+ 4·33°	$\delta = 2·19°$
Krotonsäureamylester	156	0·8958	174·15	45·62	45·00	1·69	4·24	6·62	
Isobuttersäureamylester	158	0·8619	183·32	45·42	45·39	1·151	+ 3·10	+ 4·90°	$\delta = 0·57°$
Methakrylsäureamylester	156	0·8781	177·66	45·24	45·00	1·524	+ 3·51	5·47	
Bernsteinsäureamylester	258	0·9592	268·98	70·04	70·28	1·926	+ 3·76	+ 9·71°	$\delta = 5·46°$
Fumarsäureamylester	256	0·9696	264·03	70·89	69·89	2·487	+ 5·93	15·17	
Chlorbernsteinsäureamylester	292·5	1·0314	283·6	75·27	75·23	2.178	+ 3·75	+ 10·98°	$\delta = 5·80°$
Chlorfumarsäureamylester	290·5	1·0560	275·1	75·53	74·83	2·636	+ 5·78	16·78	
Methylbernsteinsäureamylester	272	0·9529	285·5	74·53	74·88	2·31	+ 3·67	9·99°	$\delta = 6·02°$
Mesakonsäureamylester	270	0·9698	278·47	75·52	74·47	2·76	+ 5·93	+ 16·01	
Trikarballylsäureamylester	386	0·9973	387·05	103·1	104·3	2·69	+ 4·01	+ 15·48°	$\delta = 8·18°$
Akonitsäureamylester	384	1·0029	382·90	104.32	103·97	3·50	6·16	23·66	
Hydrozimmtsäureamylester	220	0·9728	226·32	65·07	65·13	2·603	+ 2·26	+ 4·98°	$\delta = 11·38$
Zimmtsäureamylester	218	0·9992	218·2	68·30	64·73	5·106	+ 7·51	+ 16·36	
Phenylpropiolsäureamylester	216	1·0035	215·35	66·79	63·32	4·33	+ 5·58	+ 12·05	
α-Naphtoësäureamylester	242	1·0605	228·19	74·55	71·44	5·43	+ 5·28	+ 12·78°	$\delta = 9·83°$
β- „	242	1·0531	229·8	75·20	71·44	5·52	+ 9·34	+ 22·61	

Vorausgeschickt seien noch einige Bemerkungen über die optische Refraktion. Es ist auf den weiten Gefilden der organischen Studien die Thatsache häufig zu registrieren, dass zur Entscheidung von Konstitutionsfragen unbekannter oder in ihrer inneren Architektur noch nicht genau erkannter Verbindungen den Daten der optischen Brechung, der Molekularrefraktion eine entscheidende Stimme zuerkannt wird; beim Studium der Kampfer und Terpene werden z. B. die Bindungen — ob Äthylen- oder Parabindung —, die Funktionen des Sauerstoffs — ob Keton-, Alkohol-, Äthylenoxydnatur — u. a. m. mit Hilfe der Brechungsexponenten präzisiert. — Bedenkt man aber, dass nach den Untersuchungen Weegmanns[1]), Brühls[2]) und Eykmans[3]) gesättigte und ungesättigte Stellungsisomere, normale und Isoverbindungen ein verschiedenes Brechungsvermögen besitzen, dass auch stereoisomeren Körpern, namentlich bei doppelter Bindung, eine verschiedene und von der Brechung abweichende Refraktion zukommt[4]), und dass die Abweichungen ganz enorm werden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzolringen und der Doppelbindung, z. B. beim Typus $C_6H_5.CH=CH-$, wie es meine obigen Fälle der Zimmtsäure und die klassischen Untersuchungen von Gladstone und Brühl beweisen, sowie bei Anwesenheit von mehreren (z. B. Naphtalin-) Ringen; vergegenwärtigt man sich ferner, dass gerade in der Terpen- und Kampferreihe Ringe und Doppelbindungen ausserhalb derselben vorkommen können, und dass für derartige genau erforschte Typen noch zu wenig optische Messungen vorliegen, um die Abweichungen voraussehen und beim Studium unbekannter Körper berücksichtigen zu können: hält man dies alles beisammen, so wird man unwillkürlich zur Ansicht gedrängt, dass jene Anwendung der optischen Daten gerade in der Klasse der Terpene und Kampfer meistenteils zu Irrtümern führen muss, da gerade bei diesen Typen die noch unbekannten konstitutiven Faktoren die additiv errechnete Molekularrefraktion erheblich modifizieren werden. Schon vor längerer Zeit[5]) hat daher Wallach als Autorität in der Kampferchemie vor zu weitgehenden Schlussfolgerungen auf Grund der optischen Daten gewarnt, und noch neuerdings[6]) hat derselbe Gelehrte prägnante Beispiele geliefert für das Dilemma, zu welchem die chemischen Befunde einerseits und die optischen Daten andererseits hinführen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 218. 257. [2]) Diese Zeitschr. **7**, 140.

[3]) Berl. Ber. **22**, 2736; **23**, 855.

[4]) Knops, Eykman, Gladstone, Walden.

[5]) Lieb. Ann. **245**, 191.

[6]) Berl. Ber. **28**, 1955; Lieb. Ann. **286**, 118 134.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermassen präzisieren:

1. Der Einfluss der Doppelbindung — verglichen mit der einfachen — äussert sich in folgenden parallel gehenden Änderungen:

a. in einer Zunahme des spezifischen Gewichts, und, vice versa, in einer Abnahme des Molekularvolumens $V_m = \frac{M}{d}$,

b. in einer abnormen Molekularrefraktion, welche sowohl grösser ist als die für die ungesättigte Verbindung berechnete, als auch grösser als die der zugehörigen gesättigten Verbindung zukommende,

c. in einer starken Steigerung der molekularen Dispersion,

d. in einem erheblichen Anwachsen der Grössen für die optische Drehung; nimmt man die für die Molekularrefraktion R experimentell gefundenen Werte als ein Mass des wahren von den Molekeln eingenommenen Raumes an, so ergiebt sich, dass bei allen chemischen Eingriffen (z. B. Übergang von der einfachen zur Doppelbindung), wo eine Zunahme dieses Molekularvolumens stattfindet, auch die Dispersion und parallel mit diesen beiden — die spezifische Drehung eine Steigerung erfährt;

2. die optische Wirkung der dreifachen Kohlenstoffbindung ist analog der der zweifachen, jedoch geringer als diese;

3. die Naphtalinderivate zeigen Anomalien sowohl in der Refraktion und Dispersion, als auch in der optischen Drehung, die letztere ist bei den β-Derivaten des Naphtalins ungewöhnlich gross;

4. die von Traube ausgearbeitete Methode der Berechnung und Ermittelung des Molekularvolumens liefert auch in den vorliegenden Fällen befriedigende Resultate.

Riga, Polytechnikum, Juni 1896

Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen.

Von

Ad. Blümcke.

(Mit 3 Figuren im Text.)

In meiner letzten Arbeit über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen[1]) teilte ich mit, dass ich bei den mit Gemengen von unterschwefligsaurem und essigsaurem Natron angestellten Versuchen nichts wesentlich anderes finden konnte, als bei Versuchen, die sich nur auf eines der beiden Salze erstreckten. Bei Fortsetzung der Untersuchungen habe ich jedoch gefunden, dass sich die Sache unter Umständen auch etwas anders verhalten kann. Es war mir damals darum zu thun, an Mischungen von unterschwefligsaurem und essigsaurem Natron mit Kali- und Natron-Salpeter zu zeigen, dass sich einige labile Teile der von mir aufgestellten Isothermenflächen realisieren liessen; später habe ich nun versucht, ob auch noch andere Salze sich in den labilen Hydraten lösen. Das ist mir bei folgenden gelungen, nämlich:

Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium, Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, saures Natriumphosphat, gelbes und rotes Blutlaugensalz, Baryumplatincyanür, Kobaltchlorür, Jodblei und Kaliumbichromat. Krystallisiertes Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6\,H_2O$) besitzt ebenfalls die Eigenschaft, im unterkühlten Zustand andere Salze lösen zu können.

Was das Verhalten dieser labilen Lösungen anlangt, so habe ich darin bis jetzt keine Abweichungen von stabilen Lösungen beobachten können; so z. B. lösen sie die betreffenden Salze in der Wärme stärker als in der Kälte; jedoch habe ich mich noch nicht eingehender damit beschäftigt.

Einzelne der oben erwähnten Salze krystallisieren mit Krystallwasser, und es wäre denkbar, dass sie aus den Lösungen mit weniger Molekülen Wasser und auch in einem andern System auskrystallisieren. Das kann ja sein, aber ich habe jedesmal schön ausgebildete Krystalle in die Lösung gebracht, so dass wenigstens diese mit der labilen Flüssigkeit in Berührung waren.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 5 (1893).

Sämtliche erwähnten Salze scheinen sich gegen essigsaures Natron chemisch indifferent zu verhalten; doch wirken gelbes und rotes Blutlaugensalz etwas zersetzend auf unterschwefligsaures Natron, es bildet sich nämlich bei gelindem Erwärmen ein äusserst feiner Niederschlag, der jedoch das Gleichgewicht der nicht zersetzten labilen Flüssigkeit nicht stört. Kobaltchlorür färbt die Lösung blau, vielleicht geht es in wasserfreies Salz über; indes beschäftigte ich mich mit diesem Salz nicht eingehender. Was ich nun am wenigsten erwartet hatte, ist der Umstand, dass auch monokline Krystalle in den labilen Flüssigkeiten liegen können, ohne sie zum Erstarren zu bringen. Das veranlasste mich, von neuem zu versuchen, ob nicht auch festes unterschwefligsaures Natron mit flüssigem essigsaurem Natron in Berührung sein kann und umgekehrt. Nach vielen vergeblichen Bemühungen gelang es endlich, jedoch nicht eher, als bis ich auf den Gedanken kam, in eine noch warme Lösung von essigsaurem Natron ein grosses Stück des andern zu werfen. Hierbei wurde letzteres an der Oberfläche flüssig, so dass alle rauhen Ecken und Kanten verschwanden; beim Abkühlen blieb dann die Lösung flüssig, und das geschmolzene unterschwefligsaure Natron schied in schönen Krystallen wieder aus. Ebenso gelangen die Versuche, als ich die Krystalle vorher einige Zeit in einer wässerigen Lösung hatte liegen lassen. Auch dann gelangen sie, wenn ich an Stelle des reinen essigsauren Natrons ein flüssiges Gemenge beider Salze nahm.

Bringt man festes essigsaures Natron in flüssiges unterschwefligsaures oder in ein flüssiges Gemenge beider, so gelingen die Versuche ebenfalls, wenn man obige Vorsichtsmassregeln anwendet. Der ganze Unterschied ist nur der, dass die Krystalle des essigsauren Natrons, weil sie spezifisch leichter sind als das flüssige unterschwefligsaure Natron, oben schwimmen. Man kann sie übrigens auch am Boden haben, wenn man in einem Proberöhrchen essigsaures Natron schmilzt, dann erstarren lässt und heisses unterschwefligsaures Natron daraufgiesst.

Auffallend ist, dass das eine Salz immer in verhältnismässig kurzer Zeit aus den Gemengen auskrystallisiert, und zwar scheint dabei das gesamte Salz abzuscheiden. Ich schliesse das daraus, dass ein Proberöhrchen, welches mit einem flüssigen Gemenge beider Salze angefüllt wird, in ein bis längstens zwei Tagen keine Spur von flüssigem Salz mehr enthält, wenn unten festes unterschwefligsaures und oben festes essigsaures Natron hineingebracht wird. Jedoch möchte ich hervorheben, dass zwischen diesem verhältnismässig schnellen Auskrystallisieren und dem Erstarren bei Störung des labilen Gleichgewichts ein gewaltiger Unterschied ist.

Mit Hilfe einer Fläche lassen sich die verschiedenen Erscheinungen veranschaulichen; dabei will ich aber der Einfachheit halber nur die Gemenge der Hydrate allein, nicht diejenigen mit Wasser berücksichtigen. Im ganzen haben wir vier Fälle zu unterscheiden:

1. beide Hydrate sind stabil fest,
2. beide sind labil flüssig,
3. das erste ist stabil fest, das zweite labil flüssig,
4. das zweite ist stabil fest, das erste labil flüssig.

Auch sollen noch folgende vereinfachende Voraussetzungen gemacht werden: im ersten und zweiten Falle sollen sich beide beliebig mischen lassen, im dritten und vierten sollen sie sich vollkommen indifferent gegeneinander verhalten.

Die beiden ersten Fälle sind in Figur 1 dargestellt, und zwar ist das Koordinatensystem das frühere; die Isotherme des ersten Hydrats $abcd \ldots k$ liegt in der Ebene $Z = 0$, die des zweiten $\mathfrak{a}\mathfrak{b}\mathfrak{c}\mathfrak{d} \ldots \mathfrak{k}$ in der Ebene $Z = 1$; die Form der Isothermen ist der Fig. 1 der vorigen Arbeit[1]) entnommen. Demnach stellt das Konoïd $eE\mathfrak{e}\mathfrak{g}Gg$ solche Zustände dar, die teils labilflüssigen Hydratgemischen in Berührung mit Wasserdampf entsprechen; $eE\mathfrak{e}\mathfrak{c}Cc$ entspricht homogenen flüssigen labilen Gemischen ohne Dampf; das Konoïd $cC\mathfrak{c}\mathfrak{b}Bb$ entspricht Gemengen von teils flüssigen labilen teils festen Zuständen; das Stück $aA\mathfrak{a}\mathfrak{b}Bb$ entspricht stabilen festen Zuständen, ebenso dessen Fortsetzung $bB\mathfrak{b}\mathfrak{d}Dd$; das Konoïd $dD\mathfrak{d}\mathfrak{f}Ff$ entspricht festen Zuständen in Berührung mit Wasserdampf; die von den Kurven $fF\mathfrak{f}$ und $gG\mathfrak{g}$ nach rechts gelegenen Teile bieten nichts wesentliches neues.

In Figur 2 ist der Fall dargestellt, wenn das erste Hydrat nicht labil flüssig ist, wohl aber das zweite. Bei der oben gemachten, vereinfachenden Voraussetzung ist dann die Isothermenfläche ein Konoïd mit zur ZV-Ebene parallelen Erzeugenden, welches die in Betracht kommenden Teile der Isothermen der beiden Hydrate zu Leitlinien hat. Das Dreieck $df\mathfrak{r}$ entspricht den Zuständen von d bis f des einen und dem Zustand $\mathfrak{r}$ des andern Hydrats. Die Lage des Punktes $\mathfrak{r}$ richtet sich nach der Druckkoordinate der Punkte d und f und wird in verschiedenen Fällen verschieden sein; das Flächenstück $nd\mathfrak{r}\mathfrak{g}$ festem ersten und solchen Zuständen des zweiten, wie sie dem Kurvenstück $\mathfrak{g}\mathfrak{r}$ zukommen; das Dreieck $n\mathfrak{g}\mathfrak{e}$ festem ersten und flüssigem zweiten in Berührung mit Wasserdampf; das Stück $mbn\mathfrak{e}\mathfrak{c}$ festem ersten und flüssigem zweiten; das Dreieck $m\mathfrak{b}\mathfrak{c}$ festem ersten, flüssigem und festem zweiten; von $m\mathfrak{b}$ ab haben wir nur noch stabil feste Zustände.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 5 (1893).

Das Stück *mbn*ec hat nach unten hin eine Fortsetzung *ndh*tjc, welche festem ersten und flüssigem zweiten Hydrat entspricht, und zwar sind die festen Zustände von *d*j ab labil; an *d*j setzt sich noch das Dreieck *df*j an, welches festem ersten und labilflüssigem zweiten in Berührung mit Wasserdampf entspricht.

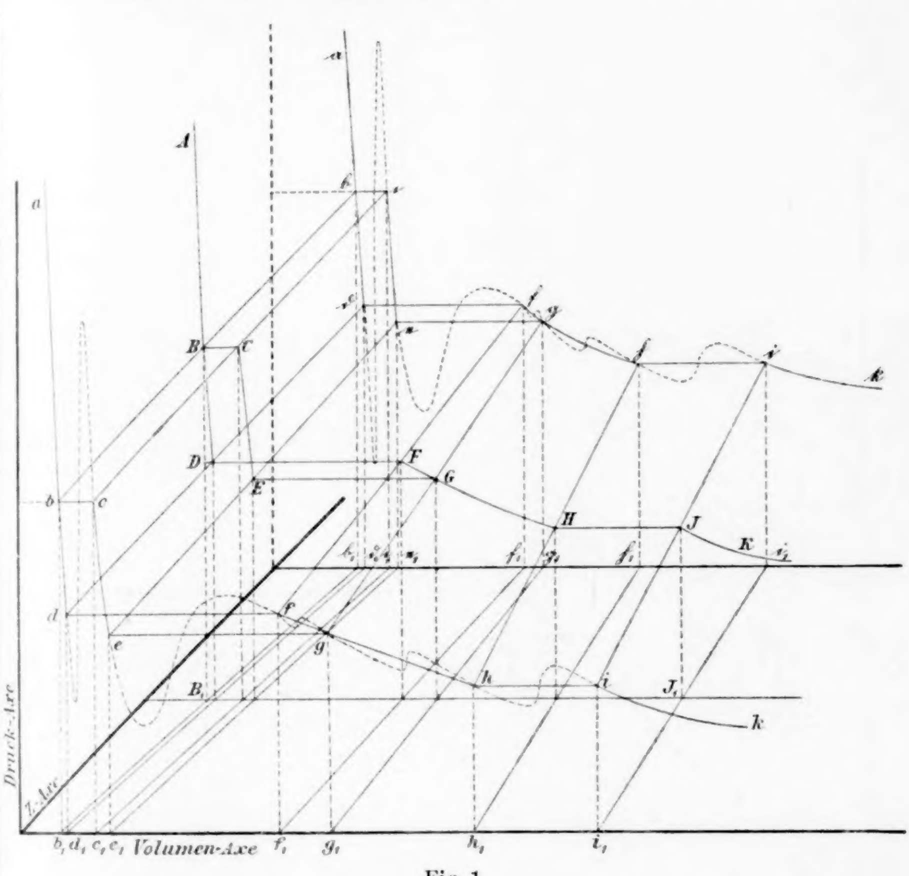


Fig. 1.

In Figur 3 ist der vierte Fall veranschaulicht, nämlich, wenn das erste Hydrat labil flüssig sein kann, dagegen das zweite nur fest. Auch hier ist wegen der vereinfachenden Voraussetzung die Isothermenfläche ein Konoïd, dessen Erzeugende, parallel zur *ZV*-Ebene, die zu betrachtenden Teile der Isothermen der Hydrate zu Leitlinien haben. Das Dreieck *eg*q entspricht flüssigem ersten Hydrat in Verbindung mit Wasserdampf und solchen Zuständen des zweiten, wie sie zu Punkt q

gehören; die Lage des Punktes q kann in verschiedenen Fällen, wie in Fig. 2 diejenige des Punktes r, verschieden sein.

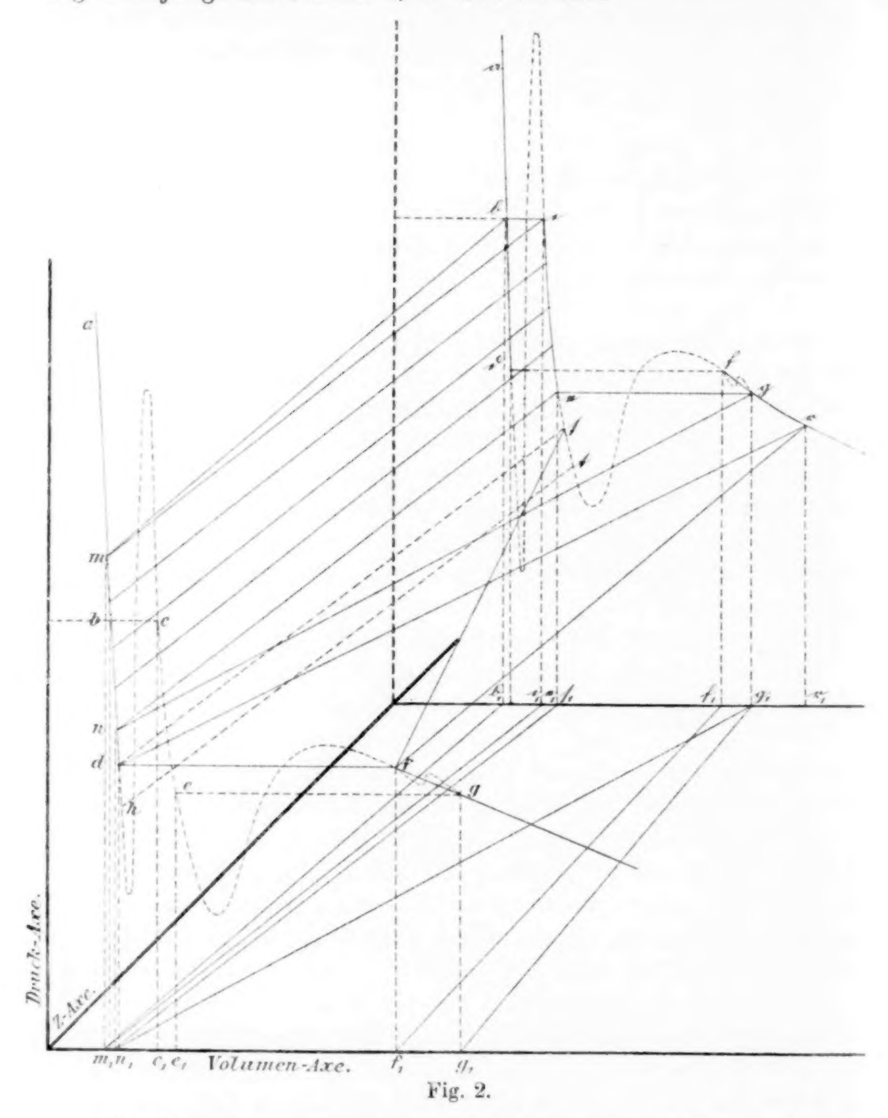


Fig. 2.

Das Konoïd *r e* q g f entspricht flüssigem ersten Hydrat in Verbindung mit Zuständen des zweiten entsprechend den Punkten der Isotherme von q bis f. Das Dreieck *r* f d entspricht flüssigem ersten Hydrat in Berührung mit Zuständen des ersten, wie sie der Geraden d f

entsprechen; das Konoïd $r c \mathfrak{o} \mathfrak{d}$ flüssigem ersten und festem zweiten; das Dreieck $b c \mathfrak{o}$ festem und flüssigem ersten zusammen mit festem zweiten; von $b \mathfrak{o}$ an haben wir nur noch feste Zustände. Das Konoïd $r c \mathfrak{o} \mathfrak{d}$ hat nach unten die Fortsetzung $r e \mathfrak{p} \mathfrak{d}$, welche labilflüssigem ersten und labil-

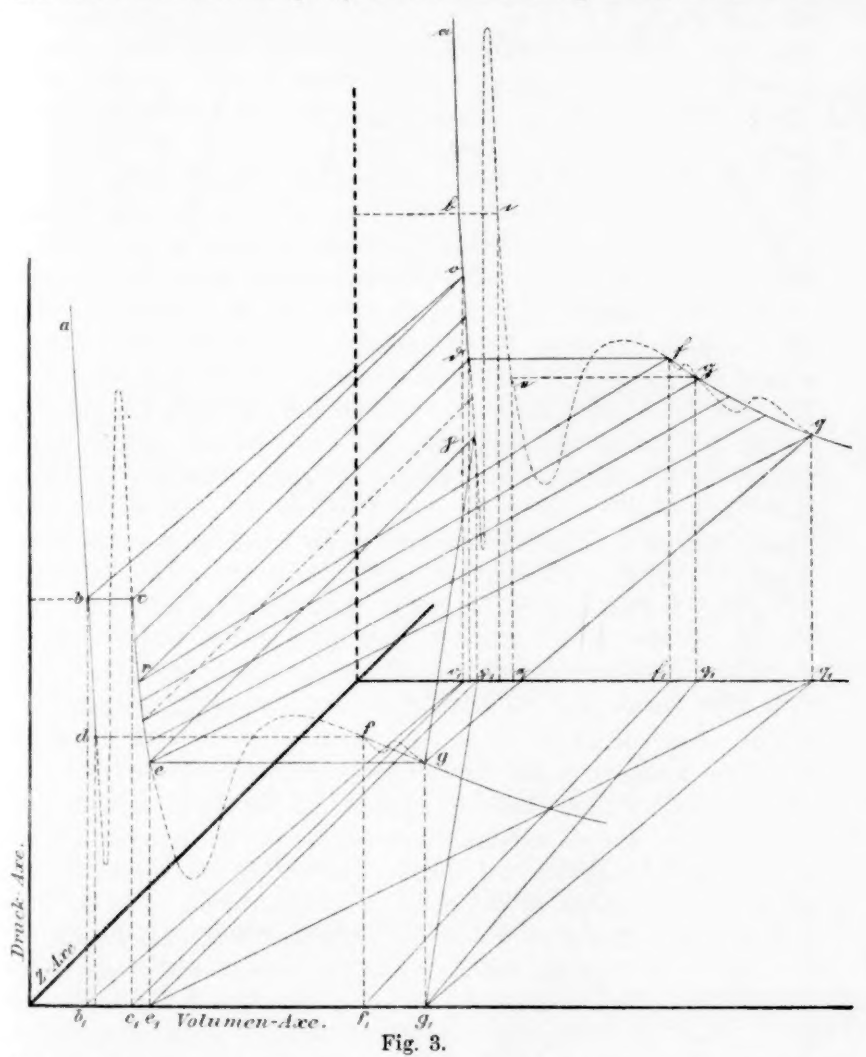


Fig. 3.

festem zweiten entspricht; für das Dreieck $e g \mathfrak{p}$ treten noch Zustände hinzu entsprechend den Punkten der Geraden $e g$.

Selbstverständlich kann auch bei den vereinfachenden Annahmen, die ich oben machte, und welche wohl nur für extreme Fälle gelten,

noch eine Reihe von Spezialfällen eintreten, die durch die gegenseitige Lage der Isothermen der beiden Stoffe bedingt sind; ich will aber nicht alle diese Möglichkeiten besprechen.

Bezüglich der in Fig. 2 und 3 auftretenden labilfesten Teile möchte ich noch einiges bemerken. Ich habe die denselben entsprechenden Zustände zwar nicht experimentell darstellen können, glaube aber, dass ihrer Annahme nach den Versuchen von Carl Barus[1]) nichts im Wege stehen dürfte. Auch möchte ich mir gestatten, hier eines Versuches Erwähnung zu thun, den ich vor längerer Zeit anstellte, als ich meine ersten Übungsarbeiten mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter ausführte. Bekanntlich ist das Wandern des Quecksilberfadens in der Kapillare desselben unter sonst gleichen Umständen vom äusseren Drucke abhängig; verbindet man dieselbe mit dem Instrument nicht direkt, sondern durch einen starken Kautschukschlauch, so kann man durch Heben und Senken desselben den Gang des Fadens, also auch das Schmelzen und Gefrieren des Eiscylinders nach Belieben regeln. Bei einem der von mir benutzten Instrumente waren die Verhältnisse so gelagert, dass das Wasser im Kalorimeter beständig fror. Ich entfernte nun, um die Eigenheiten des Instruments näher kennen zu lernen, das den Eiscylinder umgebende Wasser und liess unter Abschluss der Luft dafür Quecksilber einströmen, worauf der Apparat wieder zusammengestellt und zum Ausgleich der Temperaturen sich selbst überlassen wurde. Am Gang des Quecksilberfadens war zu erkennen, dass allmählich alles noch adhärierende Wasser gefror. Als ich dann durch Heben und Senken der Kapillaren das Schmelzen und Gefrieren regulieren wollte, bemerkte ich, dass, wenn Wasser und Eis im Kalorimeter war (durch Einbringen eines heissen Metallstückchens kann man leicht einen Teil des Eises zum Schmelzen bringen), immer durch Druckvermehrung ein Schmelzen des Eises zu erzielen war. Befand sich aber nur Eis darin, so konnte ich öfters die Kapillare um mehrere Centimeter heben, ohne dass ein Schmelzen eintrat. Ich konnte mir damals dies auffallende Verhalten nicht erklären und erwähnte es auch nie; jedoch glaube ich, dass es kaum anders zu deuten sein dürfte, als durch die Annahme, dass das Eis sich in einem labilen Zustande befunden hat. Dieses Stehenbleiben des Quecksilberfadens dauerte stundenlang und erst, wenn durch Einwerfen eines heissen Metallstückchens das Schmelzen erzwungen wurde, ging der Faden wieder normal.

[1]) Diese Zeitschrift 9, 1 (1892).

Nürnberg, Kreisrealschule 1896.

Zur Theorie der Flüssigkeitsketten.

Von

J. M. Lovén.

Die erste wahre Theorie der Flüssigkeitsketten verdanken wir bekanntlich W. Nernst[1]). Auf Grund der Theorie des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissociation hat er die Potentialdifferenzen zwischen zwei einander berührenden, verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolytes zu berechnen gelehrt, wobei vorausgesetzt worden ist, dass die Lösungen so verdünnt sind, dass die Gasgesetze für den osmotischen Druck gültig sind.

Eine bedeutende Erweiterung hat die Theorie der Flüssigkeitsketten von M. Planck[2]) erhalten. Dieser hat die Aufgabe, Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden Lösungen verschiedenartiger Elektrolyte zu berechnen, in Angriff genommen. Es wurden die Elektrolyte als vollkommen in lauter gleichwertige Ionen dissociiert vorausgesetzt und alsdann für die Potentialdifferenz ein Ausdruck gefunden, dessen Berechnung von der Lösung einer Gleichung abhängig ist, die im allgemeinen algebraische und transcendente Glieder zugleich enthält. Letztere vereinfacht sich jedoch in dem Falle, dass die Lösungen äquivalenter Konzentration sind, so dass die Potentialdifferenz in expliciter Form erhalten werden kann.

Der Fall, dass die Elektrolyte Ionen verschiedener Valenz enthalten, scheint wegen rechnerischer Schwierigkeiten noch nicht behandelt worden zu sein.

Es schien mir deshalb von einigem Interesse, zu versuchen, ob nicht auch in diesem Falle die Konzentrationen der betreffenden Lösungen derart gewählt werden können, dass sich die mathematische Behandlung des Problems vereinfacht.

Es hat sich herausgestellt, dass dies der Fall ist, wenn die Lösungen in Bezug auf die gesamten darin gelösten Ionen isosmotisch sind.

Ich beschränke mich hier auf den Fall, wo die zwei ineinander diffundierenden Lösungen dasselbe einwertige Anion enthalten und das

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 129.

[2]) Wied. Ann. **39**, 161 und **40**, 561.

Kation der einen einwertig, das der andern zweiwertig ist. Es sei P der gesamte osmotische Druck jeder von der Diffusion noch nicht betroffenen Lösung; die Partialdrucke der einwertigen Ionen der einen sind dann $\frac{1}{2}P$, während in der andern der Druck des zweiwertigen Kations $\frac{1}{3}P$, der des Anions $\frac{2}{3}P$ beträgt.

Die Diffusionsschicht können wir uns als eine cylindrische Flüssigkeitssäule von der Höhe h denken. Nachdem sich der stationäre Zustand eingestellt hat, sind die Partialdrucke der Ionen in der Diffusionsschicht mit der Entfernung von der Grenzfläche kontinuierlich veränderlich.

Es sei p_1 dieser veränderliche Druck des einwertigen, p_2 der des zweiwertigen Kations und q der des Anions; diese Grössen, sowie das Potential π an irgend einer Stelle der Diffusionssäule können somit als Funktionen der Entfernung x von der Grenzfläche gegen die Lösung mit dem einwertigen Kation betrachtet werden. Für $x = 0$ ist dann offenbar $p_1 = \frac{1}{2}P = q$, $p_2 = 0$ und $\pi = \pi_1$, für $x = h$ haben wir $p_1 = 0$; $p_2 = \frac{1}{3}P$; $q = \frac{2}{3}P$ und $\pi = \pi_2$.

Die auf die in einer Volumeinheit befindlichen Ionen wirkenden osmotischen Kräfte sind:

$$\frac{dp_1}{dx}, \quad \frac{dp_2}{dx} \quad \text{und} \quad \frac{dq}{dx}.$$

Bezeichnen wir mit ε die an einem Grammäquivalent eines Ions haftende positive Elektrizitätsmenge, also 96540 Coulombs, so sind die auf je ein g-Mol. der Ionen wirkenden elektrostatischen Kräfte bezw.

$$\varepsilon \frac{d\pi}{dx}, \quad 2\varepsilon \frac{d\pi}{dx}, \quad -\varepsilon \frac{d\pi}{dx}.$$

Durch Division mit den Volumina, die je ein g-Mol. Ionen enthalten, also mit den Grössen:

$$\frac{RT}{p_1}, \quad \frac{RT}{p_2} \quad \text{und} \quad \frac{RT}{q},$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur bedeutet, bekommen wir die auf die in der Volumeinheit befindlichen Ionen wirkenden elektrostatischen Kräfte:

$$\frac{\varepsilon p_1}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx}, \quad 2\frac{\varepsilon p_2}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx}, \quad -\frac{\varepsilon q}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx}.$$

Letztere sind noch nicht in derselben Einheit wie die oben aufgeführten osmotischen Kräfte gegeben. Durch Multiplizieren mit 10^7 werden die elektrischen Kräfte zu Dynen reduziert; dividiert man sie noch mit der Acceleration der Schwere, in Centimetern ausgedrückt, also $g = 981$, so erhält man die auf die Ionen einer Volumeinheit wirkenden elektrischen Kräfte:

$$\frac{10^7}{g}\cdot\frac{\varepsilon p_1}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx},\quad \frac{10^7}{g}\cdot\frac{2\varepsilon p_2}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx},\quad -\frac{10^7}{g}\cdot\frac{\varepsilon q}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx}$$

wie die auf dieselben Ionen wirkenden osmotischen Kräfte in Grammen ausgedrückt, also mit ihnen direkt vergleichbar.

Die gesamten auf die in der Volumeinheit befindlichen Ionen wirkenden Diffusionskräfte betragen demnach:

$$\frac{dp_1}{dx}+\frac{10^7}{g}\cdot\frac{\varepsilon p_1}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx};\quad \frac{dp_2}{dx}+\frac{10^7}{g}\cdot\frac{2\varepsilon p_2}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx};\quad \frac{dq}{dx}-\frac{10^7}{g}\cdot\frac{\varepsilon q}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx}.$$

Es sei N die Anzahl Moleküle, die wir uns in einem g-Mol. denken. Die Anzahl Ionen in der Volumeinheit ist dann resp.:

$$\frac{Np_1}{RT},\quad \frac{Np_2}{RT}\quad\text{und}\quad \frac{Nq}{RT},$$

und die auf je ein Ion wirkenden Kräfte

$$\frac{RT}{Np_1}\left(\frac{dp_1}{dx}+\frac{10^7}{g}\cdot\frac{\varepsilon p_1}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx}\right);\quad \frac{RT}{Np_2}\left(\frac{dp_2}{dx}+\frac{10^7}{g}\cdot\frac{2\varepsilon p_2}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx}\right);$$

$$\frac{RT}{Nq}\left(\frac{dq}{dx}-\frac{10^7}{g}\cdot\frac{\varepsilon q}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx}\right).$$

Es mögen ferner u_1 die Wanderungsgeschwindigkeit des einwertigen, u_2 die des zweiwertigen Kations und v diejenige des Anions bezeichnen. Hierbei ist zu beachten, dass u_2 in dem Sinne zu nehmen ist, dass, wenn, wie es bei der Elektrolyse der Fall ist, die äquivalenten Mengen Kationen und Anionen der Einwirkung gleich grosser Kräfte ausgesetzt sind, sich die Geschwindigkeiten des zweiwertigen Kations und des einwertigen Anions wie $u_2 : v$ verhalten. Nun sind aber in äquivalenten Mengen doppelt so viel Anionen wie Kationen; auf jedes einzelne Kation wirkt also eine doppelt so grosse Kraft wie auf ein Anion. Die Geschwindigkeiten, mit welchen ein zweiwertiges Kation und ein einwertiges Anion unter dem Einflusse gleich grosser Kräfte sich bewegen würden, verhalten sich also wie $\frac{u_2}{2} : v$.

Die Geschwindigkeiten der Ionen an irgend einer Stelle der Diffusionsschicht verhalten sich also wie die Grössen:

$$\frac{RT}{Np_1}\left(\frac{dp_1}{dx}+\frac{10^7}{g}\cdot\frac{\varepsilon p_1}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx}\right)u_1,$$

$$\frac{RT}{Np_2}\left(\frac{dp_2}{dx}+\frac{10^7}{g}\cdot\frac{2\varepsilon p_2}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx}\right)\frac{u_2}{2}$$

$$\frac{RT}{Nq}\left(\frac{dq}{dx}-\frac{10^7}{g}\cdot\frac{\varepsilon q}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dx}\right)v.$$

Durch Multiplikation der Geschwindigkeiten mit der Anzahl der Ionen in der Volumeneinheit erhalten wir die in der Zeiteinheit durch eine senkrecht zur Diffusionsrichtung gelegte Flächeneinheit gewanderten Mengen der Ionen, die sich also zu einander verhalten wie die nachstehenden Grössen, die wir kurz mit A_1, $\frac{A_2}{2}$ und B bezeichnen:

$$\left(\frac{dp_1}{dx} + \frac{10^7}{g} \cdot \frac{\varepsilon p_1}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx}\right) u_1 = A_1,$$

$$\left(\frac{dp_2}{dx} + \frac{10^7}{g} \cdot \frac{2\varepsilon p_2}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx}\right) \frac{u_2}{2} = \frac{A_2}{2},$$

$$\left(\frac{dq}{dx} + \frac{10^7}{g} \cdot \frac{\varepsilon q}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx}\right) v = B.$$

Es sei nun vorausgesetzt, dass der Zustand in der Diffusionsschicht ein stationärer ist, somit sich nicht mit der Zeit ändert. Diese Voraussetzung, die auch Planck bei seiner Deduktion gemacht hat, ist offenbar nie vollkommen erfüllt, so dass sie thatsächlich einem idealen Grenzfall entspricht.

Indessen ist, wie Planck hervorhebt, schon nach unmessbar kurzer Zeit ein Zustand erreicht, der sich mit praktisch vollkommen genügender Genauigkeit wie ein stationärer behandeln lässt.

Obige Voraussetzung ist damit gleichbedeutend, dass die durch beliebige gegen die Diffusionsrichtung senkrecht gelegte Querschnitte der Diffusionssäule durchgegangenen Ionenmengen irgend welcher Art gleich, also die Grössen A_1, $\frac{1}{2}A_2$ und B in Bezug auf x konstant sein sollen, weil andernfalls eine Vermehrung bezw. Verminderung der betreffenden Ionenkonzentrationen stattfinden würde.

Die letztgenannten Grössen sind ausserdem durch die Bedingung verbunden, dass die durch eine beliebige Fläche hindurchdiffundierten Ionenmengen elektrisch äquivalent sein müssen. Es giebt uns dies die Relation:

$$A_1 + A_2 = B. \tag{1}$$

Da ferner in jedem Volumelement die vorhandenen Ionenmengen äquivalent sind, haben wir noch zwischen den osmotischen Partialdrucken der Ionen die Beziehung:

$$p_1 + 2p_2 = q. \tag{2}$$

Wir haben somit das System von Differentialäquationen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_1}{dx} + \frac{10^7}{g} \cdot \frac{\varepsilon p_1}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx} &= \frac{A_1}{u_1} \\ \frac{dp_2}{dx} + \frac{10^7}{g} \cdot \frac{2\varepsilon p_2}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx} &= \frac{A_2}{u_2} \\ \frac{dq}{dx} - \frac{10^7}{g} \cdot \frac{\varepsilon q}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dx} &= \frac{B}{v}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo A_1, A_2 und B in Bezug auf x konstant und durch die Gleichung (1) verbunden sind, während p_1, p_2 und q Funktionen von x und durch die Gleichung (2) verknüpft sind.

Aus den Gleichungen (3) erhalten wir zunächst durch Addition, unter Berücksichtigung von Gleichung (2)

$$\frac{d}{dx}(p_1 + p_2 + q) = \frac{A_1}{u_1} + \frac{A_2}{u_2} + \frac{B}{v}, \tag{4}$$

woraus durch Integration:

$$p_1 + p_2 + q = \left(\frac{A_1}{u_1} + \frac{A_2}{u_2} + \frac{B}{v}\right) x + C \tag{5}$$

Da für $x = 0$, $p_2 = 0$ und $p_1 + q = P$, so haben wir

$$P = C, \tag{6}$$

und da für $x = h$, $p_1 = 0$ und $p_2 + q = P$ wird,

$$P = \left(\frac{A_1}{u_1} + \frac{A_2}{u_2} + \frac{B}{u}\right) h + C. \tag{7}$$

Aus (6) und (7) folgt, da h nicht Null werden kann:

$$\frac{A_1}{u_1} + \frac{A_2}{u_2} + \frac{B}{v} = 0. \tag{8}$$

Hieraus und aus (5) und (6) folgt

$$p_1 + p_2 + q = P. \tag{9}$$

Diese Gleichung sagt, dass der gesamte osmotische Druck auch in der Diffusionsschicht konstant bleibt.

Aus dem System (3) erhalten wir ferner, wenn wir nach Multiplizieren der mittleren Gleichung mit 2 die zwei ersten Gleichungen addieren und die dritte subtrahieren unter Berücksichtigung von (2):

$$\frac{10^7}{g} \cdot \frac{\varepsilon}{RT}\left(p_1 + 4\,p_2 + q\right)\frac{d\pi}{dx} = \frac{A_1}{u_1} + \frac{2\,A_2}{u_2} - \frac{B}{v}. \tag{10}$$

Vermittelst (2) und (9) können wir nun p_1 und p_2, sowie vermittelst (1) und (8) A_1 und A_2 berechnen und in (10) einsetzen. Hierdurch erhalten wir:

$$p_1 = 2P - 3q; \qquad p_2 = 2q - P;$$

$$A_1 = -B\,\frac{u_1(u_2 + v)}{v(u_2 - u_1)}; \qquad A_2 = B \cdot \frac{u_2(u_1 + v)}{v(u_2 - u_1)};$$

$$\frac{10^7}{g} \cdot \frac{\varepsilon}{RT}(6q - 2P)\frac{d\pi}{dx} = \frac{B}{v} \cdot \frac{3u_1 - 2u_2 + v}{u_2 - u_1}. \tag{11}$$

Aus der dritten Gleichung im System (3) erhält man durch Division mit den entsprechenden Gliedern der Gleichung (11)

$$\frac{gRT}{10^7\varepsilon}\cdot\frac{1}{6q-2P}\cdot\frac{dq}{d\pi}-\frac{q}{6q-2P}=\frac{u_2-u_1}{3u_1-2u_2+v},$$

oder nach Umformung:

$$\frac{d\pi}{dq}=\frac{gRT}{10^7\varepsilon}\cdot\frac{3u_1-2u_2+v}{q(4u_2-3u_1+v)-2P(u_2-u_1)}. \qquad (12)$$

Durch Integration erhält man hieraus:

$$\pi=\frac{gRT}{10^7\varepsilon}\cdot\frac{3u_1-2u_2+v}{4u_2-3u_1+v}\times\int\frac{dq}{q-2P\dfrac{u_2-u_1}{4u_2-3u_1+v}}, \qquad (13)$$

Führen wir die Integration aus zwischen den für die Grenzflächen geltenden Werten von q als Grenzen, so erhalten wir die gesuchte Potentialdifferenz in Volts:

$$\pi_2-\pi_1=\frac{gRT}{10^7\varepsilon}\cdot\frac{3u_1-2u_2+v}{4u_2-3u_1+v}\ln\frac{4(u_2+v)}{3(u_1+v)}, \qquad (14)$$

oder durch Übergang zu den Briggischen Logarithmen und Auswertung des konstanten Faktors:

$$\pi_2-\pi_1=0{\cdot}0002\,T\cdot\frac{3u_1-2u_2+v}{3u_1-4u_2-v}\log\frac{3(u_1+v)}{4(u_2+v)}. \qquad (15)$$

Zur experimentellen Prüfung dieser Gleichung habe ich einige Messungen an Flüssigkeitsketten mit Chlorwasserstoffsäure und Chloriden von den zweiwertigen Metallen Baryum, Calcium, Magnesium und Zink ausgeführt.

Zur Vermittelung der Leitung nach den Messinstrumenten wurden Quecksilber-Kalomel-Elektroden benutzt.

Die Messmethode war die elektrometrische Kompensationsmethode, wie sie in Ostwalds „Hand- und Hilfsbuch der phys.-chem. Messungen“ beschrieben worden ist.

An gewöhnlichen Präparatenröhren wurden unten Platindrähte eingeschmolzen und seitlich engere Röhren, die nachher knieförmig gebogen wurden, angeblasen. Es wurde in die Röhren so viel reines Quecksilber eingegossen, dass die Platindrähte bedeckt waren, und dann unter Verschliessung der seitlichen Röhre mit Schlauch und Quetschhahn die betreffenden Lösungen mit darin aufgeschlemmtem Kalomel eingefüllt und die so beschickten Elektrodengefässe mit Korken gut verschlossen. Behufs Messung wurden die Platindrähte mit den Messinstrumenten und die Lösungen in den Röhren durch Eintauchen der Enden der Ansatzröhren in einen Becher mit der einen von den benutzten Lösungen leitend verbunden.

Als Arbeitselement diente ein Leclanché, das von Zeit zu Zeit mit einem Clark-Element geaicht wurde.

Das Elektrometer war ein Kapillarelektrometer in der von Ostwald beschriebenen Form.

Die so gemessene Potentialdifferenz ist nicht einfach gleich der Potentialdifferenz der Lösungen, sondern ist eine Summe von dieser und den Potentialunterschieden an den Elektroden.

Die Summe der letzteren Potentialdifferenzen lassen sich aus der Nernstschen Theorie leicht berechnen.

Wenn p_1 und p_2 die osmotischen Drucke der Chlorionen in den betreffenden Lösungen bezeichnen, so beträgt diese Potentialdifferenzsumme (von der mit der Lösung vom Chlorionendruck p_1 in Berührung stehenden Elektrode ausgehend):

$$0{\cdot}0002\, T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

In dem fraglichen Falle, wo $\frac{p_1}{p_2} = {}^3/_4$, ist die fragliche Grösse bei Zimmertemperatur (17°)

$$0{\cdot}0002\, T \log {}^3/_4 = -0{\cdot}0072 \text{ Volt.}$$

Um den Wert der Potentialdifferenz zwischen den Lösungen zu bekommen, hat man also die Potentialdifferenz der Elektroden mit 0·0072 Volt zu vermehren.

Als Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten habe ich für Wasserstoff und Chlor die Ostwaldschen Werte, also

$$u_1 = 325 \quad \text{und} \quad v = 70{\cdot}2$$

angenommen; die Wanderungsgeschwindigkeiten u_2 der zweiwertigen Kationen sind der von Bredig entworfenen Tabelle entnommen, es wurde also für *Ba* 64, *Ca* 62, *Mg* 58, *Zn* 54 angenommen.

Es seien in der nachstehenden Tabelle die so gefundenen Werte der Potentialdifferenzen von Lösungen der aufgeführten Salze gegen Chlorwasserstoffsäure mit den aus der Gleichung (15) berechneten verglichen.

Die Konzentrationen der Chlorwasserstofflösung sind mit c_1, die der Salzlösung mit c_2 bezeichnet und in g-Mol. pro Liter angegeben.

Unter $\pi_{\text{gef.}}$ stehen die gemessenen Potentialunterschiede zwischen den Elektroden, vermehrt um 0·0072 Volt. Für die verdünnten Lösungen dürfte wohl die Übereinstimmung als befriedigend anzusehen sein. Bei den konzentrierteren Lösungen ($c_1 = 0{\cdot}1$) zeigen sich dagegen starke Abweichungen zwischen den berechneten und den gefundenen π-Werten,

die wohl auf die unvollständige Dissociation der Chloride zurückzuführen sind.

	c_1	c_2	$\pi_{ber.}$	$\pi_{gef.}$	t^0
$BaCl_2$	0·1	0·0667	0·0282	0·0357	17°
,,	0·01	0·00667	0·0282	0·0286	17
$CaCl_2$	0·1	0·0667	0·0288	0·0363	18
,,	0·01	0·00667	0·0288	0·0309	18
,,	0·01	0·00667	0·0287	0·0272	17
$MgCl_2$	0·01	0·00667	0·0292	0·0310	17
,,	0·01	0·00667	0·0292	0·0314	17
$ZnCl_2$	0·005	0·00333	0·0295	0·0306	14

Die theoretische Berechnung der Potentialdifferenzen zwischen zwei unvollständig dissociierten, verschiedenartigen Elektrolyten dürfte mit den gegenwärtigen mathematischen Hilfsmitteln schwerlich ausführbar sein. Aber auch eine einwurfsfreie Korrektur wegen der unvollständigen Dissociation dürfte schwer anzubringen sein.

Lund, Universitätslaboratorium.

Einfluss der Temperatur des Kühlbades auf die kryoskopischen Messungen.

Von

F. M. Raoult [1]).

Wir wollen annehmen, dass wir den Gefrierpunkt einer wässerigen Lösung mit Hilfe der gewöhnlichen kryoskopischen Methode bestimmen wollten: Ein Probierrohr mit einer gewissen Menge Lösung, welche konstant umgerührt wird, sei in eine Umgebung gebracht, deren Temperatur niedriger als der Gefrierpunkt der Lösung sei. Die Lösung kühlt sich darin ab; wenn ihre Temperatur genügend unter den Gefrierpunkt gesunken ist, hebt man die Überkühlung mit Hilfe eines Eispartikelchens auf. Sofort tritt Gefrieren ein und die Temperatur der Flüssigkeit steigt wieder bis zu einem gewissen Punkte t_1. Diesen Punkt nimmt man gewöhnlich als die Gefriertemperatur des flüssig gebliebenen Teiles an.

Wenn man so verfährt, begeht man aber einen Fehler. Die scheinbare Gefriertemperatur t_1, die man so erhält, ist in Wahrheit niedriger als die wahre Gefriertemperatur t_0. Die Differenz $t_0 - t_1$ ist um so grösser, je niedriger die Temperatur der Umgebung und je kleiner die Menge des gebildeten Eises ist. Es ist leicht, sich davon Rechenschaft zu geben.

Die Gefriertemperatur t_1 entspricht dem Augenblicke, wo die durch die Strahlung hervorgerufene Abkühlungsgeschwindigkeit v_1 gleich ist der durch Ausfrieren erhaltenen Erwärmungsgeschwindigkeit R. In diesem Augenblicke ist t_1 niedriger als t_0, d. h. die Flüssigkeit ist überkühlt. Man weiss nun, dass bei gleicher Eismenge und Rührgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Eisbildung proportional der Überkaltung ist. Die Erwärmungsgeschwindigkeit R durch Ausfrieren ist also der Differenz proportional, welche zwischen der augenblicklichen Temperatur t_1 und der wahren Gefriertemperatur t_0 besteht. Wenn man also mit K die durch Eisbildung erzeugte Erwärmungsgeschwindigkeit bei der Überkaltung von 1^0 bezeichnet, so hat man folglich unter den angegebenen Bedingungen:

$$R = K(t_0 - t_1).$$

[1]) Nach dem Manuskript des Verf. übersetzt von G. Bredig.

Ferner ist in dem oben betrachteten Augenblicke, wie gesagt:

$$v_1 = R;$$

man kann also schreiben:

$$v_1 = K(t_0 - t_1),$$

das heisst: Der Unterschied $t_0 - t_1$ zwischen der wahren und der scheinbaren Gefriertemperatur ist gleich dem Verhältnis $\frac{v_1}{K}$.

Die Herren **Nernst** und **Abegg**[1]) sind zu demselben Resultate im Jahre 1894 gekommen, indessen mit Hilfe abweichender Betrachtungen und unter Anwendung höherer Mathematik. Sie haben es sogar unternommen, die Grösse des Korrektionsgliedes $\frac{v_1}{K}$ zu bestimmen, und sie haben zu diesem Zwecke nichts besseres gefunden, als v_1 und K direkt und einzeln in besonderen Versuchen zu messen. Die Messung von v_1 ist sicherlich leicht. Leider ist dagegen die Messung von K sehr ungenau und zwar aus mehreren Gründen, deren wichtigster der ist, dass sich notwendigerweise die Gesamtoberfläche des abgeschiedenen Eises im Verlaufe jeder Bestimmung ändert. Das genügt, um das Verfahren fehlerhaft zu machen.

Ich finde es viel einfacher und vor allem genauer, die wahre Gefriertemperatur aus zwei oder drei Bestimmungen der scheinbaren Gefriertemperatur derselben Flüssigkeit zu berechnen, die mit Hilfe der gewöhnlichen Methode bei verschiedenen Temperaturen des Kühlbades aber bei derselben Rührgeschwindigkeit und bei derselben Überkühlung angestellt sind.

Mein Kryoskop[2]) mit Schwefelkohlenstoff und rotierendem Rührer, welches die Temperatur des Kühlbades und die Rührgeschwindigkeit nach Belieben zu regulieren gestattet, eignet sich sehr gut zu diesem Zwecke.

Es seien t_1, t_2, t_3 die gefundenen scheinbaren Gefriertemperaturen der betreffenden Flüssigkeit, die man in drei aufeinanderfolgenden Bestimmungen unter obigen Bedingungen beobachtet hat, und v_1, v_2, v_3 die zugehörigen Abkühlungsgeschwindigkeiten, welche vor der Eisbildung gemessen wurden:

Man trage die Abkühlungsgeschwindigkeiten v_1, v_2, v_3 als Abscissen und die Gefriertemperaturen t_1, t_2, t_3 als Ordinaten auf Millimeterpapier auf. Wenn nun, in Übereinstimmung mit der Theorie, die drei Punkte t_1, t_2, t_3 eine gerade Linie bilden, so ist dies ein Beweis, dass die Ver-

[1]) Nachr. der k. Ges. der Wiss. in Göttingen; vergl. Diese Zeitschr. **15**, 681.
[2]) Compt. rend. 8. Février 1892; Revue scientifique 15. Septembre 1894.

suche gut ausgeführt sind. Man verlängert jetzt diese Grade bis zur Ordinatenaxe: Es ist sodann die Ordinate t_0 des Schnittpunktes, d. h. die Anfangsordinate diejenige Gefriertemperatur, welche einer Abkühlungsgeschwindigkeit Null entspricht. Es ist dies also die wahre Gefriertemperatur t_0 des flüssig gebliebenen Teiles der Lösung.

Aus den Versuchen, die ich auf diese Weise angestellt habe, folgt, dass für verschieden konzentrierte Lösungen derselben Substanz in Wasser der Unterschied $t_0 - t_1$ unter sonst gleichen Umständen proportional der Konzentration ist und folglich auch proportional der Gefrierpunktserniedrigung.

Ist also

C_0 die wahre Gefrierpunktserniedrigung, berechnet mit Hilfe der wahren Gefriertemperatur t_0,

C_1 die scheinbare Gefrierpunktserniedrigung, berechnet mit Hilfe der scheinbaren Gefriertemperatur t_1,

q eine Grösse, welche (unter den angegebenen Bedingungen) konstant bleibt, so lange sich die Natur des gelösten Körpers nicht ändert,

so hat man

$$t_0 - t_1 = q\,C_0$$

und andererseits:

$$C_1 - C_0 = t_0 - t_1.$$

Daraus folgt:

$$C_1 = C_0\,(1 + q).$$

Die Werte von C_0 und C_1 stehen also für alle verschieden konzentrierten Lösungen desselben Körpers in einem konstanten Verhältnis. Folglich sind die Gesetze, nach welchen sich die Gefrierpunktserniedrigungen mit der Konzentration ändern, dieselben für die wahren Erniedrigungen C_0 und für die scheinbaren C_1, falls diese letzteren alle nach demselben Verfahren bestimmt sind.

Wie leicht zu ersehen, ist das Korrektionsglied $q = \frac{v_1}{K C_0}$. Dieser Ausdruck kann sich also mit der Temperatur der Umgebung, der Natur der gelösten Substanz, der Grösse der Überkühlung, der Art des Rührers etc. ändern, er erlangt aber bei passender Leitung der Versuche niemals eine merkliche Bedeutung. Es sind hier nun wirklich die Werte verzeichnet, welche er für verschiedene wässerige Lösungen mit meinem Apparate und unter den von mir gewöhnlich eingehaltenen Versuchsbedingungen erreichte, das heisst, wenn die Überkühlung 0·5°, die Rührgeschwindigkeit fünf Touren pro Sekunde und die Temperatur der Umgebung 3° unter dem Gefrierpunkte war:

Reines Wasser	$q = 0{\cdot}001$
Lösungen von Schwefelsäure	$q = 0{\cdot}004$
„ „ Salzsäure	$q = 0{\cdot}002$
„ „ Zucker	$q = 0{\cdot}002$
„ „ Alkohol	$q = 0{\cdot}005$.

Das sind also alles sehr kleine Grössen, welche in der grossen Mehrzahl der Fälle vernachlässigt werden können.

Aus allem hier gesagten folgt beim Arbeiten mit der gewöhnlichen Methode und nach den von mir angegebenen Regeln:

1. Der Einfluss der Temperatur der Umgebung ändert in nichts die Gesetze, welche sich auf die Gefrierpunktserniedrigungen der verschieden konzentrierten Lösungen desselben Körpers beziehen.

2. Der obige Einfluss ändert weder die einzelnen Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen von verschiedenen Körpern merklich, noch die ihre Beziehungen bestimmenden Gesetze.

3. Dieser Einfluss kann in jedem einzelnen Falle gemessen und in Rechnung gebracht werden.

Man hat also mit Unrecht neuerdings diesen Einfluss als eine bedeutende und unvermeidliche Fehlerquelle bei Anwendung der gewöhnlichen kryoskopischen Methode hervorgehoben.

Grenoble, 3. Juni 1896.

Ueber das Verhalten der Halogenwasserstoffe in tiefen Temperaturen.

Von

Thaddaeus Estreicher.

(Vorgelegt der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 6. Juli 1896.)

Es war Faraday, welcher sich zuerst mit der Verflüssigung der Halogenwasserstoffsäuren befasst hat, und er hat die Erstarrungstemperaturen von Brom- und Jodwasserstoff, sowie einige Sättigungsdrucke von Chlor- und Jodwasserstoff bestimmt[1]). Er hat aber die Siedetemperaturen unter atmosphärischem Drucke gar nicht bestimmt, und es haben seine Messungen, die in Rede stehenden Körper betreffend, im allgemeinen einen nur approximativen Charakter, denn die Halogenwasserstoffe, wie im gasfömigen, so auch im flüssigen Zustande, zeichnen sich durch stark ätzende Eigenschaften aus, und indem sie die Kitt-, Harz- und Fettdichtungen des Faradayschen Apparates, wie auch das Quecksilber des Manometers angriffen, machten sie die Messungen nach kurzer Frist fast unmöglich. Zum Zwecke der Temperaturmessungen benutzte Faraday ein Alkoholthermometer mit Fahrenheitskala, dessen Masstab unterhalb $+32^{0}$ F. auf Grund des Massstabes zwischen $+32^{0}$ und $+212^{0}$ F. extrapoliert war; das Verhalten des Alkohols aber, welcher in tiefen Temperaturen dickflüssig und wenig beweglich wird, erweckte in Faraday selbst[2]) Misstrauen in Betreff der Richtigkeit der Angaben.

In der Absicht, die von Faraday angegebenen Temperaturen genauer zu ermitteln, entschloss ich mich, dieselben mittels eines Gasthermometers zu messen und sie durch Zugabe von Siedepunkten unter atmosphärischem Druck und kritische Temperaturen zu vervollständigen. Die kritischen Drucke konnte ich, wenigstens vorläufig, nicht bestimmen, aus denselben Gründen wie Faraday, und zwar wegen der ätzenden Eigenschaften der Gase.

[1]) Philos. Trans. **135**, 161. 163 (1845).

[2]) L. c. S. 158.

Das Gasthermomometer, dessen ich mich bei den Messungen bediente, war dasselbe, mittels dessen ich die Sättigungsdrucke des Sauerstoffs bestimmt habe[1]), mit dem Unterschiede, dass es statt mit Wasserstoff mit Helium gefüllt war. Mit demselben Heliumthermometer ausgeführte vergleichende Temperaturmessungen zwischen —182° und —210° ergaben sich als mit den Wasserstoffthermometer-Temperaturen ganz übereinstimmend, es war also kein Anstand gegen die Anwendung des Heliumthermometers vorhanden, um so mehr, als das Helium nach Prof. Olszewskis Untersuchungen[2]) permanenter als Wasserstoff ist, dazu noch die in Rede stehenden Messungen in höheren Temperaturen stattfinden sollten.

1. Chlorwasserstoff.

Nach Faraday entspricht der Temperatur —73·3° C. (= —100° F.) der Sättigungsdruck 1·8 Atm.; man konnte also gleich von vornherein vermuten, dass zum Verflüssigen dieses Gases ein Kohlensäure-Äthergemisch nicht ausreichen wird, und dass man genötigt sein wird, das Äthylen, unter Atmosphärendruck siedend, dazu zu verwenden, um so mehr, als die niedrigste Temperatur, welche Faraday mittels Kohlensäure erreichen konnte, zum Erstarrenlassen des Chlorwasserstoffs nicht ausreicht.

Das Chlorwasserstoffgas wurde durch Eintröpfeln von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure, Waschen des entwickelten Gases mittels konzentrierter Schwefelsäure und vollständiges Trocknen desselben mittels Phosphorsäureanhydrid erhalten. Es wurde nachher mittels einer Glasröhre, welche in einen Kautschukstopfen eingesetzt war, in ein etwas weites eprouvettenartiges Gefäss eingeleitet, welches mittels flüssigen Äthylens (— 103°) gekühlt war und ein Seitenröhrchen hatte, durch welches der nicht verflüssigte Chlorwasserstoff weggeführt wurde und, nachdem er ein Chlorcalciumrohr passiert, über Wasseroberfläche entwich; während der Temperaturmessung vertrat das Heliumthermometer, in einen Kautschukstopfen eingesetzt, die Chlorwasserstoffeinleitungsröhre. Auf solche Weise vermied man grösstenteils die lästigen Folgen des in die Atmosphäre entweichenden Salzsäuregases.

Der verflüssigte Chlorwasserstoff stellt eine wasserklare, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit vor, welche bei Temperaturerniedrigung mittels Druckverminderung über dem Äthylen, zu einer eisähnlichen

[1]) Bull. de l'Acad. de Cracovie, Juin 1895, S. 203. — Philos. Magaz. (5) 40, 454 (1895).

[2]) Bull. de l'Acad. de Cracovie, Juin 1896.

Masse erstarrt, die von zahlreichen Rissen und Licht reflektierenden Spalten durchzogen ist.

Das Heliumthermometer zeigte, unmittelbar in die Flüssigkeit eingetaucht, —111·1° als den Schmelzpunkt von Chlorwasserstoff. Faraday gelang es nicht, Chlorwasserstoff durch eine Temperaturerniedrigung bis —110° (= —166° F.) zum Erstarren zu bringen; Prof. Olszewski gab die Temperatur —112·5° an[1]), indem er die Temperatur des schmelzenden Gases nicht direkt gemessen, sondern, wie er die Güte hatte, mir mitzuteilen, die des umgebenden Äthylenbades; die von mir erhaltene Temperatur liegt in der Mitte zwischen beiden.

Um die Siedetemperatur des Chlorwasserstoffs zu messen, nahm ich das Gefäss mit dem verflüssigten Gase aus dem Äthylenbade heraus, wodurch die Temperatur stieg und ein Sieden der Flüssigkeit erfolgte. Sechs Bestimmungen unter dem Drucke von 745·2 mm ergaben im Durchschnitt —83·7° als die Siedetemperatur des Chlorwasserstoffs.

2. Bromwasserstoff.

Dieses Gas habe ich durch die Einwirkung von Brom auf roten Phosphor und Wasser erhalten; es wurde durch einen ähnlich zusammengesetzten Apparat durchgeleitet, wie ich ihn beim Chlorwasserstoff beschrieben, mit der Abänderung, dass es kein Schwefelsäurerohr, sondern ein U-Rohr, mit Glasperlen und feuchtem roten Phosphor gefüllt, passierte; auf diese Weise wurde Bromwasserstoff von den mitgerissenen Bromdämpfen befreit, da dieselben vom feuchten Phosphor zurückgehalten wurden. Bei dieser Reaktion entsteht in kleiner Menge Bromphosphonium, welches grösstenteils auf den Wandungen sich festsetzte, noch bevor es zum Verflüssigungsgefäss kam; von der geringen Menge, welche bis dorthin eindrang, konnte man Bromwasserstoff nötigenfalls durch Abdestillieren befreien. Statt Äthylen wandte ich in diesem Falle das Kohlensäure-Äthergemisch an, dessen Temperatur durch Druckverminderung erniedrigt werden konnte.

Der auf solche Weise dargestellte Bromwasserstoff ist eine farblose und klare Flüssigkeit, welche bei der Temperaturerniedrigung zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Die Erstarrungstemperatur giebt Faraday unterhalb —86·7° (= —124° F.) an; in dieser Temperatur schmilzt Bromwasserstoff nach ihm. Das Heliumthermometer zeigte —88·5°, als Mittel von drei Bestimmungen des Erstarrungspunktes, und —87·9°, als Mittel aus fünf Bestimmungen des Schmelzpunktes.

[1]) Rozprawy (Abhandlungen) der Krakauer Akad. LXVIII, 68. — Monatshefte f. Chemie 5, 127 (1884).

Als Mitteltemperatur von vier Siedepunktsbestimmungen unter dem Drucke 738·2 mm erhielt ich $-64{\cdot}9^{\circ}$.

Zum Zwecke der Bestimmung der kritischen Temperatur destillierte ich etwas Bromwasserstoff in einige dickwandige Glasröhren ab, welche in der Folge zugeschmolzen und in einem Paraffinbade, neben einem genauen Thermometer, welches direkt $^{1}/_{5}{}^{\circ}$ abzulesen gestattete, langsam erwärmt wurden. Auf solche Weise erhielt ich die Temperatur $+91{\cdot}3^{\circ}$ (Mittel aus 23 Bestimmungen) als Verschwindungstemperatur des Meniskus, welcher bei $+90{\cdot}4^{\circ}$ (Mittel aus 17 Bestimmungen) wieder erschien.

3. Jodwasserstoff.

Jodwasserstoff wurde durch Zuschütten von rotem Phosphor zu einer Mischung von gepulvertem Jod im Überschusse und der theoretischen Menge Wasser dargestellt. Das auf solche Weise erhaltene Gas wurde von den Joddämpfen durch eine kleine Quantität Wasser grösstenteils befreit, welche sich mit Glasperlen in einem U-Rohr befand, dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet, und schliesslich in demselben Gefäss, wie die vorangehenden Gase, verflüssigt und zum Erstarren gebracht, und zwar vermittelst eines Bades aus Kohlensäure und Äther. Da die Temperatur dieser Kältemischung beträchtlich niedriger war, als die Erstarrungstemperatur des Jodwasserstoffs, vermischten sich die einzelnen Schichten, infolge der schnellen Erstarrung des Gases, nicht miteinander, und man konnte solche Schichten, welche ganz rein und farblos waren, ganz gut von denen unterscheiden, welche etwas durch einen schnelleren Gasstrom mitgerissenes Jod gelöst enthielten. Wenn man solchen Jodwasserstoff wieder abdestilliert hatte, konnte man ihn ganz von freiem Jod befreien; er nahm aber bald eine leichte Jodfärbung an.

Fester Jodwasserstoff färbt sich von aufgelöstem Jod bräunlich, in höherer, z. B. Zimmertemperatur, ist die Jodlösung in wasserfreier Jodwasserstoffsäure violett, was mit den Beobachtungen von Gautier und Charpy[1]) über die Abhängigkeit der Farbe der Jodlösungen von der Temperatur in Einklang steht.

Als Erstarrungstemperatur des Jodwasserstoffs giebt Faraday ca. -60° F. $= -51{\cdot}1^{\circ}$ an; in etwas höherer Temperatur soll er schmelzen. Dem Heliumthermometer gemäss schmilzt Jodwasserstoff bei $-50{\cdot}8^{\circ}$ (Mittel aus 8 Beob.), was mit der Faradayschen Zahl sehr gut übereinstimmt.

Die Siedetemperatur ist $-34{\cdot}14^{\circ}$ (Mittel aus 9 Bestimmungen) unter einem Druck von 730·4 mm, bezw. $-34{\cdot}12^{\circ}$ (Mittel aus 5 Bestimmungen) unter 739·8 mm Druck.

---

[1]) Compt. rend. **110**, 189 (1890).

Die kritische Temperatur wurde auf eine analoge Weise, wie die des Bromwasserstoffs, bestimmt. Der Meniskus verschwand bei + 150·7°, erschien wieder bei + 150·4°; es sind das Mitteltemperaturen aus zehn Bestimmungen. Da beim Zuschmelzen des Röhrchens dasselbe an einer vorher verengten Stelle bis zum Weichwerden des Glases erhitzt werden musste, wobei eine sehr kleine Quantität Jodwasserstoff der Dissociation unterlag, kann man vermuten, dass sowohl das Jod, welches in Lösung in die Jodwasserstoffsäure geht, wie auch der Wasserstoff, welcher über der Flüssigkeit, mit deren Dampf vermischt, schwebte, nachteilig auf die Genauigkeit der Messung einwirkte. Den Einfluss von Jod suchte ich zu beseitigen, indem ich die obere Hälfte des Röhrchens aus dem Paraffinbade herauszog, wodurch sie abgekühlt wurde, was, des gestörten Temperaturgleichgewichts halber, ein Sieden des verflüssigten Gases zur Folge hatte. Da Jodwasserstoff weit flüchtiger ist als Jod, so siedete er, kondensierte sich wieder in der oberen, kühleren Hälfte des Röhrchens, als eine klare, farblose Flüssigkeit, und sammelte sich auf der Oberfläche des durch Jod violett gefärbten Jodwasserstoffs. Auf solche Weise war es beim vorsichtigen Vorgehen möglich, die Flüssigkeit in zwei Schichten zu trennen, deren untere, welche bedeutend kleiner war, Jod enthielt, die obere aber, wo der Meniskus sich befand, ganz rein war. Dass aber die Verunreinigung jedenfalls sehr gering war, beweist der kleine Unterschied zwischen der Verschwindens- und Erscheinenstemperatur des Meniskus; im Falle irgend einer erheblicheren Verunreinigung wächst dieser Unterschied bedeutend.

Durch Zusammenstellung der erhaltenen Daten kommen wir zu der folgenden Tabelle:

Gas	Erstarrt	Schmilzt	1. Diff.	2. Diff.	Siedet	1. Diff.	2. Diff.	Krit. Temp.	1. Diff.	2. Diff.
HCl	—	−111·1°	23·2°		−83·7°	18·8°		+51·5°[1]	39·8°	
HBr	−88·5°	−87·9	37·1°	13·9°	−64·9	30·8	12·0°	+91·3°	59·4	19·6°
HJ	—	−50·8			−34·1			+150·7		

Wir sehen daraus, dass weder die Schmelz-, noch die Siedetemperaturen um eine Konstante steigen, was in der Ungleichheit der ersten Differenzen seinen Ausdruck findet; diese Differenzen steigen aber ziemlich gleichmässig, was daraus ersichtlich ist, dass die zweiten Differenzen in diesen beiden Fällen um nicht ganz 2° voneinander abweichen. Wesentlichere Vergleiche konnte man bis jetzt nicht durchführen, da man die kritischen Drucke von Brom- und Jodwasserstoff nicht kennt und deshalb die „korrespondierenden“ Zustände nicht berechnen kann.

[1]) Vincent et Chappuis, Journ. de Phys. (2) **5**, 58 (1886).

Referate.

60. Über die Eigenschaften der aus Amalgamen gewonnenen Metalle von Guntz (Compt. rend. **122**, 465—467). Mangan, aus Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers im Vakuum in feiner Verteilung gewonnen, besitzt merklich höhere Verbrennungswärme als in geschmolzenem Zustande.

Auch ist es in diesem feinverteilten Zustande, wie auch andere Metalle (*Cr*, *Mo*), pyrophorisch und reagiert leichter auf Kohlenoxyd, Kohlensäure, schweflige Säure, Chlorbor etc.

Verf. giebt hierzu die bedenkliche „Erklärung", dass die Metalle auch in diesem festen feinverteilten Zustande einatomig seien, wie es die von Ramsay und Meyer untersuchten als Amalgam gelösten Metalle bekanntlich sind. Nach Verf. polymerisieren sich die pyrophorischen Metalle beim Übergange in den kompakten und geschmolzenen Zustand. (Verf. übersieht aber, dass der gefundene Unterschied der Verbrennungswärmen und der Reaktionsgeschwindigkeit auch ohne diese Hypothese durch die grosse Oberfläche im feinverteilten, pyrophorischen Zustande erklärlich ist.) *Bredig.*

---

61. Wirkung des Acetylens auf mit Wasserstoff reduziertes Eisen, Nickel und Kobalt von H. Moissan und Ch. Moureu (Compt. rend. **122**, 1240—1243). In Berührung mit den genannten Metallen, sowie mit Platinmohr oder Platinasbest zersetzt sich Acetylen unter Feuererscheinung. *Bredig.*

---

62. Über ein Hydrür des Lithiums von Guntz (Compt. rend. **122**, 244—247). Bei heller Rotglut entzündet sich Lithium in einem raschen Strome von Wasserstoffgas unter Bildung eines weissen Pulvers von der Zusammensetzung LiH, welches sich an der Luft nur sehr langsam zersetzt. 1 kg dieses Körpers entwickelt mit Wasser 2780 Liter Wasserstoffgas, ist also eine gut transportable Wasserstoffquelle. *Bredig.*

---

63. Über einige Bedingungen, welche die gasförmigen Verbindungen bestimmen. — Vereinigung des Sauerstoffs mit Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen von A. Gautier und H. Hélier (Compt. rend. **122**, 566—573). Verf. haben die Reaktionsgeschwindigkeit von Knallgas nicht in einer ruhenden Gasmasse bestimmt, sondern ein gegebenes Volumen V des Gasgemenges in der Zeit T durch ein erhitztes Porzellanrohr von erheblich kleinerem Volumen v geleitet. Alsdann war die Zeit, welche die Gasmasse im Porzellanrohr bei bestimmter Temperatur erhitzt worden war, gegeben durch $t = \frac{v}{V} T$, und man konnte durch Vergrösserung von V die zu messende absolute Menge der Reaktionsprodukte auf eine leicht zu messende Grösse bringen.

Im grossen Ganzen wurden die Resultate von van't Hoff, V. Meyer über den Einfluss der Gefässwände etc. bestätigt. In einem mit Porzellanstäbchen gefüllten Porzellanrohr konnte die Explosionstemperatur bis auf 840° getrieben werden, offenbar wegen der grossen Porzellanoberflächen. Indessen war die Wasserbildung schon merklich bei 180° und begann bei 200° messbar zu werden. Bei 300° ist die in der Zeiteinheit gebildete Wassermenge in den ersten 13 Sekunden ziemlich konstant, nimmt dann bis zur 16. Sekunde stark zu, um alsdann fast auf Null herabzusinken, wenn ungefähr 3·8 % Wasser gebildet sind (vergl. die interessante Kurve des Originals). Nach den bekannten Dissociationsverhältnissen des Wasserdampfes kann damit natürlich keineswegs der wahre Gleichgewichtszustand erreicht worden sein. *Bredig.*

64. Über die Temperatur der Funken des Urans von Chesneau (Compt. rend. **122,** 471—473). Die glänzenden und grossen Funken, welche Uran beim Raspeln giebt, vermögen explosive Gasgemenge (Grubengas etc.) zu entzünden. Aus der Entzündungstemperatur der letzteren bei sehr kurzer Erhitzungsdauer, wie sie auch von Mallard und Le Chatelier gemessen wurde (Ann. des Mines 1890), schliesst Verf. auf eine Temperatur der Uranfunken, welcher über 1000° und über derjenigen der Eisenfunken liegt. *Bredig.*

65. Volumetrische Analyse eines Gemisches von Chloriden, Hypochloriten und Chloraten von A. Carnot (C. r. **122,** 449—452). Hypochlorite lassen sich mit arseniger Säure in alkalischer Lösung volumetrisch reduzieren, nicht aber in messbarer Menge Chlorate (trotzdem letztere ebenfalls nach Bancroft-Neumann (**10,** 387; **14,** 228) auch noch in alkalischer Lösung ein höheres elektrometrisches Oxydationspotential zu besitzen scheinen, als arsenige Säure. Dies scheint dem (Diese Zeitschr. **19,** 707) von Ostwald angegebenen Prinzipe zur Auffindung analytischer Methoden zu widersprechen. (Zweifellos aber kommt ausser der Potentialdifferenz der reagierenden Stoffe auch noch ihre Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht. Ref.). *Bredig.*

66. Volumetrische Analyse der Chloride, Chlorate und Perchlorate von Ad. Carnot (Compt. rend. **122,** 452—454). Der soeben betonte Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit fällt besonders in dem verschiedenen Verhalten der Chlorsäure und Überchlorsäure in saurer Lösung gegen Ferrosulfat auf. Während Überchlorsäure nach den allerdings noch weiter auszuarbeitenden Messungen Bancrofts eine grosse und fast ebenso hohe Potentialdifferenz gegen $FeSO_4$ zeigt, wie Chlorsäure, wirkt $FeSO_4$ in saurer Lösung nur auf Chlorsäure ein und lässt Überchlorsäure unverändert, weil letztere offenbar viel langsamer mit $FeSO_4$ reagiert, als Chlorsäure. Ebenso unmerklich scheint nach Verfasser die Reaktionsgeschwindigkeit der Überchlorsäure mit SO_2 und mit Zn zu sein (also trotz der erheblichen Potentialdifferenz gegen dieselben, ebenso wie Sauerstoff gegen Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar indifferent ist trotz der Potentialdifferenz von 1·07 Volt. Der Ref.). *Bredig.*

67. Über die Multirotation der reduzierenden Zuckerarten und des Isodulcits von Tanret (Compt. rend. **122,** 86—87). Ähnlich wie beim Traubenzucker

(**19**, 384) hat Verfasser für Laktose, Galaktose, Arabinose und Isodulcit die krystallinischen Modifikationen β erhalten, welche keine Multirotation zeigen, sondern in Lösung ein dem Endzustande der Multirotation entsprechendes Drehungsvermögen besitzen. Vom Isodulcit erhielt er noch eine dritte Modifikation γ ($\alpha_D = + 20^\circ$), welche ebenfalls Multirotation zeigt und in Lösung dabei nach einiger Zeit dieselbe Enddrehung erreicht, wie die Modifikation β. *Bredig.*

---

68. Die optische Superposition von sechs asymmetrischen Kohlenstoffatomen in derselben aktiven Molekel von Ph. A. Guye und Ch. Goudet (Compt. rend. **122**, 932—934). Das optische Drehungsvermögen von Substanzen mit mehreren asymmetrischen *C*-Atomen erweist sich wiederum nach den Messungen der Verf. an den Amyltartraten und an den Divaleryltartraten des Amyls in ziemlicher Annäherung gleich der Summe der Drehungsvermögen ihrer verschiedenen partiell racemisierten Isomeren. Vergl. Referat 32. *Bredig.*

---

69. Die Rotationsdispersion der aktiven, sich nicht polymerisierenden flüssigen Körper von Ph. A. Guye und Ch. Jordan (Compt. rend. **122**, 883—886). Verf. haben die Rotationsdispersion von 13 optisch aktiven Körpern untersucht und ziehen daraus folgende Schlüsse:

1. Die aktiven flüssigen Körper, welche sich nicht polymerisieren, zeigen nur normale Rotationsdispersion (vergl. **19**, 113. 130).

2. Jeder aktive Körper besitzt für seine Rotationsdispersion ein eigenes Gesetz, d. h. ordnet man die Körper nach der Grösse der Dispersionskoëffizienten für Blau und sodann nach den Dispersionskoëffizienten (das ist der Drehungswinkel für die betreffende Farbe dividiert durch den Drehungswinkel für Rot) in einer anderen Farbe, so erhält man verschiedene Reihenfolgen.

3. Die Dispersionskoëffizienten gehen nicht parallel mit den Werten für das Drehungsvermögen.

4. Die spezifischen Rotationsdispersionen $[\alpha]_{\text{Violett}} - [\alpha]_{\text{Rot}}$ dagegen wachsen zumeist mit $[\alpha]_D$.

5. Es giebt keine einfache Beziehung zwischen der Brechbarkeit der verschiedenen Strahlen und ihrer Rotationsdispersion. *Bredig.*

---

70. Über das Hallphänomen in Flüssigkeiten von H. Bagard (Compt. rend. **122**, 77—79). Entgegen den Angaben von Roiti (Journ. d. phys. 1883) hat Verf. das Hallphänomen auch in Lösung von Zinksulfat (4 resp. 0·5 g Äquivalente pro Liter) und von Kupfersulfat konstatiert und zwar in demselben Sinne und in einer Grössenordnung wie beim Wismut. *Bredig.*

---

71. Über die Lichtabsorption der Lösungen von Indophenolen von Bayrac und Ch. Camichel (Compt. rend. **122**, 193—195). Die Absorptionsspektra verschiedener Indophenole in verschiedenen Lösungsmitteln wurden gemessen und die bereits durch Kundt, Krüss u. a. gefundenen Regelmässigkeiten in vorläufigen Messungen konstatiert, freilich ohne Nennung dieser Autoren. Der von den Verf. ausgesprochene Satz, dass molekulare Lösungen der verschiedenen Homologen in

demselben Lösungsmittel gleiche Stellung des roten Absorptionsstreifens haben, wird sich offenbar bei genauerer Messung als nur annähernd richtig herausstellen, falls es sich nicht um ein allen Homologen gemeinsames Spaltungsprodukt handelt. *Bredig.*

---

72. Über einige Derivate des Triphenylsilikoprotans von Ch. Combes (Compt. rend. **122,** 622—624). Es wurden Derivate des Hexamethylvioletts dargestellt, die an Stelle des Methankohlenstoffs ein Siliciumatom enthalten. Indessen sind dieselben im festen und gelösten Zustande auffallenderweise farblos. *Bredig.*

---

73. Farbenphotographie, Substitution des reduzierten Silbers der Photographien durch organische Farbstoffe von G. A. Richard (Compt. rend. **122,** 609—611). Nach einem dem Dreifarbendrucke analogen Prinzipe werden die reduzierten Silberstellen in den 3 Positiven für gelb, rot und blau mit den entsprechenden drei Farben ähnlich wie in der Zeugfärberei imprägniert. *Bredig.*

---

74. Eine photometrische Normallampe mit Acetylen von J. Violle (Compt. rend. **122,** 79—80). Verf. schlägt eine durch Acetylen gespeiste Normallampe mit kalibrierter Irisblende vor. Das Licht dieser Flamme ist nach Verf. in dem Spektralgebiet C bis F dem des schmelzenden Platins sehr ähnlich und ausserdem reich an aktinischen Strahlen. *Bredig.*

---

75. Über eine thermometrische Wage zum Registrieren und Regulieren mit Gas- oder Dampfdruck von H. Parenty und R. Bricard (Compt. rend. **122,** 919—922). Der Auftrieb eines mit Gas gefüllten Quecksilbereudiometers wird auf einen Wagebalken übertragen, der mit Registriervorrichtung versehen ist.

Der Thermoregulator besteht aus einem beweglich auf einer Schneide suspendierten Differentialtensimeter, dessen eine Seite mit Gas oder einem gesättigten Dampfe gefüllt und dessen andere Seite evakuiert ist. Bei Verschiebung der Temperatur tritt auch eine Verschiebung der Quecksilbersäule und damit auch eine Veränderung des Schwerpunktes auf, die durch Bewegung des ganzen Apparates sichtbar gemacht oder zur Heizregulierung verwandt werden kann. *Bredig.*

---

76. Über die Kompensation der Direktionskräfte und die Empfindlichkeit des Galvanometers mit beweglicher Spule von H. Abraham (Compt. rend. **122,** 882—883). Verf. beschreibt eine besonders empfindliche Anordnung des Galvanometers von Deprez-d'Arsonval. *Bredig.*

---

77. Über die Bestimmung der Masse des Kubikdecimeters destillierten luftfreien Wassers beim Dichtemaximum von J. Macé de Lépinay (Compt. rend. **122,** 596—598). Die Masse eines Kubikdecimeters luftfreien destillierten Wassers von 4° beträgt 0·999954 ± 0·000006 kg. Vergl. **19,** 381. *Bredig.*

---

78. Über die zerstreute Energie beim Magnetisieren von Maurain (Compt. rend. **122,** 228—230). Das zu magnetisierende Eisendrahtbündel wurde in ein

Alkoholthermometer eingeschlossen in ein magnetisches Wechselfeld gebracht und so die freiwerdende Wärmemenge gemessen. Es ergab sich:

Die Menge der als Wärme während einer Periode durch Magnetisieren zerstreuten Energie nimmt ab, wenn die Schwingungszahl zunimmt und zwar mit steigender Frequenz immer langsamer. Die relative Abnahme ist unabhängig von der Feldstärke. *Bredig.*

---

79. Wirkung von Wechselströmen hoher Frequenz auf die bakteriellen Toxine von d'Arsonval und Charrin (Compt. rend. **122,** 280—283). Nach den Verff. sollen die Toxine durch derartige Ströme geschwächt werden und immunisierende Eigenschaften erhalten. *Bredig.*

---

80. Einfluss von Induktionsströmen auf die Orientierung der lebenden Bakterien von L. Lortet (Compt. rend. **122,** 892—894). Leitet man einen Wechselstrom durch eine Flüssigkeit, welche lebende Bakterien (Bacillus subsilis) enthält, so orientieren sich dieselben parallel zur Stromrichtung und verlieren ihre translatorische Eigenbewegung, die sie aber nach Unterbrechung des Stromes wieder aufnehmen. Diese Orientierung unterbleibt bei toten Individuen. *Bredig.*

---

81. Helium, ein gasförmiger Bestandteil einiger Mineralien. II. Teil: Dichte. Von W. Ramsay. (Der Royal Society vorgelegt am 12. März 1896.)

1. In der ersten Nachricht über dieses Gas war mitgeteilt worden, dass das aus Cleveït einigen Stickstoff, doch nicht viel, und keinen Wasserstoff enthielt. Seitdem habe ich einige Proben aus Bröggerit, Samarskit und Fergusonit hergestellt, und ich finde, dass in allen Fällen das durch Erhitzen des Minerals im Vakuum entwickelte Gas viel Wasserstoff enthält; der Anteil an Stickstoff ist in allen Fällen unendlich klein. Dies konnte leicht durch Versuche festgestellt werden, die von Dr. Collie und mir mit dem Spektrum des Gases angestellt wurden. Es ist noch etwa 0·01 % Stickstoff sichtbar; auch erscheint das Spektrum des mit Helium gemischten Stickstoffs um so deutlicher, je höher der Druck ist. An diesen neuen Gasproben war das Stickstoffspektrum bei einem Druck von 4 bis 5 mm eben sichtbar; dies ergiebt, dass nur eine äusserst geringe Spur zugegen sein konnte. Diese stammt unzweifelhaft aus den Glasröhren, in denen das Mineral erhitzt wurde, oder sie rührt von der Oberfläche des gepulverten Minerals her. Man darf, wie ich glaube, zuverlässig behaupten, dass Stickstoff nicht zu den normalen Bestandteilen dieser Mineralien gehört. Stets wurde eine beträchtliche Menge Kohlendioxyd entwickelt, und da auch nach der Behandlung mit Natronkalk das Kohlenstoffspektrum bestehen blieb, war wahrscheinlich auch ein Kohlenwasserstoff, jedoch nur in minimaler Menge, vorhanden.

2. Die Ausbeute aus diesen Quellen war sehr verschieden. Während 1 g Cleveït 7·2 ccm Helium gab, wurde aus 1 g Bröggerit etwas weniger als 1 ccm erhalten, Samarskit gab noch weniger, etwa 0·6 ccm per Gramm und Fergusonit 1·1 ccm; letzterer durch Erhitzen allein, während die anderen Mineralien nach dem Erhitzen noch mit saurem Kaliumsulfat geschmolzen wurden. Unzweifelhaft ist Cleveït der beste Ausgangsstoff für das Gas; leider ist er sehr selten.

3. Dr. Collie, welchem ich bei der Herstellung des Gases zu Dank ver-

pflichtet bin, war so freundlich, das Produkt aus Fergusonit zu analysieren. Es enthielt:

Wasserstoff	54·7
Kohlendioxyd	13·9
Helium	31·2

Kohlenwasserstoffe waren nicht anwesend, denn nach der Explosion mit Sauerstoff brachte Kali keine Volumverminderung hervor. Der Rest gab ein Spektrum, das auch bei verhältnismässig hohem Drucke von Stickstoffbanden frei war.

Das Kohlendioxyd wurde durch Natronkalk entfernt und der Rest über unsere gewöhnlichen Reinigungsmittel geleitet, nämlich erhitztes Kupferoxyd, Natronkalk, Phosphorpentoxyd und rotglühendes Magnesium. Obwohl kein Stickstoff zugegen war, wurde Magnesium der Vorsicht wegen angewendet.

4. Die Dichte wurde zuerst an dem Gas aus Bröggerit bestimmt. Die genommenen Vorsichtsmassregeln und die Methode des Wägens waren fast die gleichen, die in der Abhandlung über Argon (**16,** 344) beschrieben worden sind. Der Ballon von 162·843 ccm Inhalt hatte ein Gegengewicht von nahe dem gleichen Umfang und Gewicht, und die Wägungen waren auf ein oder zwei Hundertstel Milligramm zuverlässig. Die Zusammenziehung des Ballons beim Auspumpen betrug 0·0212 ccm; dadurch wurde somit das Gewicht des leeren Ballons um 0·000026 g vermehrt. Die Übereinstimmung des Mittelwertes der Messungen der Dichte des Argons, 19·941, mittels des Ballons mit dem von Lord Rayleigh bei einem Ballon von 2 Litern gefundenen 19·940 zeigt, dass man beim Gebrauch desselben genaue Ergebnisse erhalten kann.

Gas aus Bröggerit:

Temperatur 17·00°, Druck 601·2 mm

Gewicht von 162·843 ccm Gas	0·02320 g
Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm	0·1949 „
Dichte, bezogen aus $O = 16$	2·181 „

5. Eine Probe Helium aus Samarskit, welche nach dem Abtreiben des durch Erhitzen im Vakuum freiwerdenden Anteils durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat erhalten worden war, wurde wie gewöhlich behandelt. Es war schwer, ein Gas zu erhalten, das nicht Spuren des Wasserstoffspektrums zeigte; viele Stunden Erhitzen mit glühendem Kupferoxyd entfernte indessen schliesslich allen Wasserstoff. Es wurde mit folgendem Ergebnis gewogen.

Gas aus Samarskit, aus dem ausgepumpten Mineral durch Erhitzen mit $HKSO_4$:

Temperatur 18·60°, Druck 771·4 mm

Gewicht von 162·843 ccm Gas	0·02860 g
Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm	0·1896 „
Dichte, bezogen auf $O = 16$	2·122 „

6. Nun wurde die Dichte von Helium bestimmt, das durch Erhitzen von Samarskit im Vakuum erhalten worden war. Hier war im Spektrum kein Stickstoff sichtbar, aber die Entfernung des Wasserstoffs war wie früher eine lange Arbeit. Thatsächlich zeigte die Probe deutlich die rote Wasserstofflinie. Dies bedingt indessen nicht, dass mehr als Spuren Wasserstoff zugegen gewesen sind, denn ein Volum Wasserstoff in 100000 Volumen Helium verrät sich noch im Spektrum.

Samarskit-Gas, durch Erhitzen des Minerals erhalten:

Temperatur 16·90°, Druck 781·8 mm

Gewicht von 162·843 ccm Gas	0·02989 g

Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm 0·1895 g
Dichte, bezogen auf 0 = 16 2·121 „

Um etwaigen Wasserstoff zu entfernen, wurden 10 ccm Sauerstoff mit diesem Gase gemischt und das Leiten über glühendes Kupferoxyd, Natronkalk und Phosphorpentoxyd über einen Tag fortgesetzt. Am anderen Tage wurde dies wiederholt, indem eine Röhre mit glühendem metallischen Kupfer zur Entfernung des Sauerstoffs zugefügt wurde. Das Spektrum des Gases zeigte noch immer Spuren von Wasserstoff und, was schlimmer war, einige Zeichen von Stickstoff. Trotzdem wurde die Dichte gemessen.

Temperatur 14·28°, Druck 777·4 mm
Gewicht von 162·843 ccm Gas 0·02994 g
Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm 0·1892 „
Dichte, bezogen auf 0 = 16 2·117 „

Eine weitere eintägige Behandlung mit glühendem Magnesium beseitigte den Stickstoff, und der Wasserstoff war auch verschwunden, so dass er spektroskopisch nicht mehr sichtbar war. Eine schliessliche Dichtebestimmung wurde ausgeführt.

Temperatur 14·95°, Druck 770·7 mm
Gewicht von 162·843 ccm Gas 0·02957 g
Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm 0·1889 „
Dichte, bezogen auf 0 = 16 2·114 „

Dies Ergebnis wird später erörtert werden.

7. Aus 500 g Fergusonit wurde das Gas bereitet; diesmal wurde keine Trockenröhre und auch keine mit Natronkalk zwischen der Röhre mit dem Mineral und der Quecksilberpumpe eingeschaltet. Unterwegs war ein gewöhnliches Vakuumrohr angebracht, in welches Proben des Gases bei jedem beliebigen Drucke zur Untersuchung geführt werden konnten. Dies geschah zur Kontrolle, dass kein unbekanntes Gas durch die Absorption mit Natron oder Phosphorpentoxyd der Beobachtung entging. Das Ergebnis war, dass diese Vorsicht sich als überflüssig erwies. Jede sichtbare Linie konnte als zum Wasserstoff, Kohlenstoff, Kohlendioxyd, Sauerstoff aus Wasserdampf oder Helium gehörig nachgewiesen werden. Es kann als sicher angesehen werden, dass kein absorbierbares Gas aus dem Mineral entwickelt wird, und es ist ausserordentlich unwahrscheinlich, dass irgend ein Gas übersehen werden konnte, das in den anderen Mineralien vorkäme.

Das Gas aus Fergusonit wurde mit Ätznatron zur Entfernung des Kohlendioxyds behandelt und dann über die gewöhnlichen Absorbentien geleitet, bis all das Wasserstoffspektrum verschwunden war; dann wurde die Dichtebestimmung gemacht.

Gas aus Fergusonit.

Temperatur 14·05°, Druck 755·8 mm
Gewicht von 162·843 ccm Gas 0·02955 g
Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm 0·1919 „
Dichte, bezogen auf 0 = 16 2·147 „

Eine zweite Bestimmung wurde mit einer anderen, besonders gereinigten Probe ausgeführt. Der Wägeballon war inzwischen gereinigt und der Hahn neu gefettet worden, da Grund vorhanden war, eine geringe Undichtigkeit zu vermuten.

Temperatur 14·28°, Druck 760·0 mm
Gewicht von 162·843 ccm Gas 0·02957 g

Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm	0·1911	g
Dichte, bezogen auf O = 16	2·139	„

Mit einer dritten, besonders aufgefangenen und gereinigten Probe wurde eine dritte Wägung ausgeführt.

Temperatur 11·51°, Druck 771·5 mm		
Gewicht von 162·843 ccm Gas	0·03024	g
Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm	0·1906	„
Dichte, bezogen auf O = 16	2·134	„

Es sind früher Dichtebestimmungen des Gases mitgeteilt worden (Journ. Chem. Soc. 1895, 695), von denen einige mit einem kleineren Ballon gemacht worden waren, so dass für sie nicht der gleiche Grad von Genauigkeit in Anspruch genommen werden kann. Sie sind indessen der Vollständigkeit wegen in der folgenden Tabelle angeführt.

Dichten.

Ballon von 33·032 ccm Inhalt.	Dichte für O = 16.
Bröggerit, nur erhitzt	2·152
Bröggerit, mit *HKSO* geschmolzen	2·187
Cleveït, mit *HKSO* geschmolzen	2·205

Der mögliche Wägungsfehler kann eins auf 60 oder 70 betragen, woraus sich eine Unsicherheit von 0·031 bis 0·032 in den obigen Zahlen ergiebt.

Ballon von 162·843 ccm Inhalt.		
Gemisch aus Bröggerit und Cleveït	2·218	
Dasselbe Gemisch nach erneuter Reinigung	2·133	
Die letztere Probe ist wahrscheinlich reiner.		
Gas aus Bröggerit, frische Probe	2·181	2·181
Samarskit, nur erhitzt	2·121	
Samarskit, mit *HKSO* geschmolzen	2·122	2·118
Samarskit, wieder gereinigt	2·117	
Samarskit, nochmals gereinigt	2·114	
Fergusonit, nur erhitzt	2·147	
Fergusonit, andere Probe	2·139	2·140
Fergusonit, andere Probe	2·134	

Unter der Voraussetzung eines möglichen Irrtums von 0·2 mg in der Wägung des Ballons (welcher sicher zu hoch ist) kann der Fehler auf 0·014 steigen.

Es scheint mir, dass diese Zahlen einigen Grund für die Annahme geben, dass, wie Lockyer, sowie Runge und Paschen vermutet haben, das aus verschiedenen Quellen stammende Gas nicht völlig einheitlich ist, sondern dass die verschiedenen Proben etwas in der Dichte abweichen. Ich denke, dass die Zahlen auf die mögliche Einteilung in Gruppen hinweisen. Das Gas aus Bröggerit scheint die Dichte 2·18 zu haben, das aus Samarskit 2·12 und das aus Fergusonit 2·14. Doch ist der Beweis nicht sicher. Es ist nicht unmöglich, dass das Gas aus Cleveït leichter ist; leider war die Probe verloren gegangen, doch die Mischung mit dem Gas aus Bröggerit wiegt weniger, als letzteres allein.

Es ist, soviel ich weiss, nicht bemerkt worden, dass das aus einer Vakuumröhre mit Cleveït kommende Licht einen reicher orangegelben Ton hat, als das Gas aus Bröggerit, Samarskit und Fergusonit. Unzweifelhaft rührt dies von einer grösseren Intensität der roten Linie her; doch ist noch ein anderer Unterschied vorhanden. Das Gas aus Cleveït zeigt ausser den gewöhnlichen starken Linien

eine Reihe ziemlich starker Linien zwischen der sehr starken grünen und der starken blauen. Diese Linien sind nie in Gasproben aus Bröggerit, Samarskit und Fergusonit bemerkt worden, wie auch der Druck und die Entladungsstärke verändert worden war. Der Farbenunterschied ist übrigens so deutlich, dass es leicht ist, auf einen Blick zu sagen, ob die Röhre Cleveït-Helium enthält, oder Helium aus einem anderen Mineral.

Beide Anzeichen zusammen unterstützen einander, und ich bin gegenwärtig beschäftigt, die Gasmenge aus Bröggerit, Samarskit und Fergusonit in zwei oder mehrere Anteile zu spalten.

Vielleicht ist es am Platze, schliesslich Langlets Bestimmung der Dichte des Cleveït-Heliums zu erwähnen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 287). Die Zahl, die er durch Wägung eines Ballons von 100 ccm erhalten hat, war 2·00. Seine Probe war spektroskopisch untersucht worden und scheint von Stickstoff und Wasserstoff frei gewesen zu sein. Dass er einen Fehler von 1·3 mg bei der Wägung gemacht haben sollte, ist nicht anzunehmen, namentlich, dass er die Dichte zu drei verschiedenen Malen bestimmt hat. Daher ist es nicht unmöglich, dass er unter seinen Händen ein Gas gehabt hat, das an einem leichten Bestandteil viel reicher war, als es mir beschieden war. Ob dies so ist oder nicht, müssen weitere Untersuchungen aufklären.

---

82. Helium und Argon. III. Versuche, welche die Inaktivität dieser Elemente zeigen von William Ramsay und J. Norman Collie[1].

„Schon in einer früheren Mitteilung (Phil. Trans. 186, A; diese Ztschr. 16, 364) haben Lord Rayleigh und Prof. Ramsay zahlreiche Versuche beschrieben, um das Argon in eine Verbindung überzuführen, dieselben lieferten aber alle negative Resultate. Zwei weitere Versuche sind seitdem gemacht worden, aber ohne Erfolg.

1. Der elektrische Lichtbogen wurde während mehrerer Stunden in einer Argonatmosphäre unterhalten. Die Elektroden waren dünne Stifte von Gaskohle, der Lichtbogen wurde vor der Einführung des Argons in ein Vakuum gebracht und alles entwickelte Gas durch Auspumpen entfernt. Argon wurde dann bis zu einem bekannten Drucke zugelassen und der Bogen wieder hergestellt. Es fand eine langsame Ausdehnung statt; eine von den Elektroden wurde kürzer und die Kugel bedeckte sich mit einem schwarzen Beschlag. Das erhaltene Gas wurde mit Natron und mit einer Lösung von ammoniakalischem Kupferchlorür behandelt und zeigte dann nach Überführung in eine Vakuumröhre das Argonspektrum zugleich mit einem kohlenwasserstoffähnlichen Spektrum. Bei Wiederaufnahme der Versuche wurde das Gas wieder untersucht und gab nach dem Verpuffen mit Sauerstoff Kohlendioxyd. Man hielt es für gut, das Gas nochmals mit Kupferchlorür in Gegenwart von Ammoniak zu behandeln, und nun trat, nachdem es genügend lange in Berührung mit einer konzentrierten Lösung gelassen war, eine beträchtliche Kontraktion ein, indem Kohlenoxyd entfernt wurde. Es kann also nicht bezweifelt werden, dass, obschon offenbar alles Gas von den Kohlenelektroden vor Einbringen des Argons entfernt war, doch immer noch etwas Kohlendioxyd, wahrscheinlich im oberen Teile der Elektroden, okkludiert gewesen ist, und dass die andauernde Erhitzung durch den Lichtbogen dieses Gases aus-

[1] Auszug aus einer eingesandten Mitteilung der Verf. an die Royal Society vom 22. April 1896.

getrieben und in Monoxyd verwandelt hat. Es wäre anders wirklich unerklärlich, wie sonst eine Ausdehnung hätte stattfinden können, da die Verbindung eines einatomigen Gases notwendig von Kontraktion begleitet ist. Es scheint daher gewiss, dass Argon und Kohlenstoff sich sogar bei der hohen Temperatur des Lichtbogens nicht verbinden, wo doch jedes Produkt die Möglichkeit hätte, sich durch Entfernen von der Wärmequelle der Zersetzung zu entziehen. Es ist kaum notwendig, darauf hinzuweisen, dass solch ein Prozess zur Bildung endothermischer Verbindungen, wie Acetylen, führt, und es war anzunehmen, dass, wenn Argon überhaupt verbindungsfähig ist, die entstehende Verbindung von einer endothermischen Reaktion geliefert werden muss.

2. Ein an Baryumcyanid reiches Produkt wurde erhalten durch Einwirkung von Generatorgas auf eine Mischung von Baryumkarbonat und Kohle bei der intensiven Temperatur des Lichtbogens. Dieses Produkt wurde nach Dumas' Verfahren behandelt, um allen Stickstoff wieder zu erhalten; für den Fall, dass Argon gleichfalls in Verbindung eingetreten wäre, wurde der Stickstoff durch Funkenentladung absorbiert. Aller Stickstoff ging mit Sauerstoff und Natron in Verbindung, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Daraus kann geschlossen werden, dass Argon hier nicht in Verbindung tritt. Die glückliche Ausführung dieser Versuche ist Mr. G. W. MacDonald zu verdanken.

3. Eine Mischung von Argon mit dem Dampfe von Kohlenstofftetrachlorid wurde mehrere Stunden der stillen Entladung eines sehr kräftigen Induktionsapparates ausgesetzt. Der Apparat war mit einem Manometer versehen, welcher den Druck des Dampfes von Kohlenstofftetrachlorid und des damit gemischten Argons registrierte. Eine sorgfältige Messung des Druckes wurde vor Beginn und nach Beendigung des Versuches angestellt. Trotzdem eine beträchtliche Menge von anderen Kohlenstoffchloriden entstand, war keine Veränderung des Druckes bemerkbar, da das freigewordene Chlor von dem vorhandenen Quecksilber absorbiert worden war. Auch hier wieder ging das Argon nicht in die Reaktion ein, sondern wurde ohne Volumverminderung zurückerhalten.

Die übrigen Versuche beziehen sich auf Bemühungen, Heliumverbindungen zu erzeugen. Der Versuchsplan war der, Helium über dem Reagens bei heller Rotglut zirkulieren zu lassen und nachzusehen, ob irgend eine Volumveränderung auftrat — (man hätte noch eine Absorption von wenigen Kubikcentimetern beobachten können) — oder ob irgend eine merkliche Veränderung des angewandten Reagens hervorgerufen wurde. Regelmässig wurde, nachdem man das Reagens sich hatte im Gase abkühlen lassen, alles Helium mit der Pumpe entfernt und das Reagens wieder auf Rotglut erhitzt, um eine vielleicht gebildete Verbindung wieder zu zersetzen und das Helium auszutreiben. Alle Versuche ergaben negative Resultate; in keinem Falle war also Grund zu der Annahme, dass Helium in Verbindung getreten war.

Eine kurze Aufzählung der geprüften Substanzen sei hier gegeben:

4. Natrium wurde in dem Gasstrom destilliert und in Tropfen von hellem metallischen Glanz kondensiert. Die Glasröhre, in welcher es erhitzt wurde, wurde von einem Beschlage bedeckt von

5. Silicium, welches keine Absorption verursachte.

6. Eine Mischung von Berylliumoxyd und Magnesium, welche metallisches Beryllium lieferte, war ohne Wirkung.

7. Zink und 8. Kadmium destillierten in dem Gasstrom über.

9. Eine Mischung von Boroxyd und Magnesiumstaub, die elementares Bor gab, bewirkte keine Absorption.

10. Ebenso hatte eine Mischung von Yttriumoxyd und Magnesiumstaub keine Wirkung.

11. Thallium wurde auf helle Rotglut in dem Gase erhitzt und behielt seinen metallischen Glanz.

12. Titanoxyd mit Magnesiumstaub gemischt wurde auf helle Rotglut erhitzt und verursachte keine Absorption.

13. Ebenso erhielt man keine Wirkung mit Thoriumoxyd und Magnesiumpulver.

14. Zinn und 15. Blei wurden in dem Gasstrom auf helle Rotglut erhitzt und behielten ihren Glanz.

16. Phosphor wurde in dem Gase destilliert und durch ein bis zum Erweichen des Glases erhitztes Verbrennungsrohr getrieben. Es wurde nur roter Phosphor gebildet, aber eine Volumveränderung wurde nicht bemerkt.

17. Derselbe Prozess wurde mit Arsen wiederholt.

18. Antimon und 19. Wismut behielten bei heller Rotglut ihren Metallglanz.

20. Schwefel und 21. Selen wurden in derselben Weise wie Phosphor behandelt; es fand keine Reaktion statt.

22. Uranoxyd mit Magnesiumstaub wurde in Helium zu heller Rotglut erhitzt. Es fand ausser der Reduktion des Oxydes keine Veränderung statt. Die Mischung liess man langsam in dem Gasstrom sich abkühlen und entfernte das Helium mit der Pumpe, bis in dem Vakuum bei elektrischer Entladung Phosphoreszenz auftrat. Die Mischung wurde wieder erhitzt, aber kein Helium wurde entwickelt, nicht einmal so viel, um ein Spektrum zu geben. Das Vakuum blieb unverändert.

Man hatte gehofft, dass Elemente von hohem Atomgewicht wie Thallium, Blei, Wismut, Thorium und Uran Verbindungen geben würden, aber vergeblich.

23. Eine Mischung von Helium mit dem gleichen Volumen Chlor wurde mehrere Stunden einer stillen Entladung ausgesetzt. Das Chlor war in einem Reservoir enthalten, welches an einen kleinen Apparat von der Form eines Ozonerzeugers angeschmolzen war. Es wurde keine Niveauveränderung der Schwefelsäure, welche das Chlor absperrte, entdeckt, nachdem die während der Entladung gestiegene Temperatur wieder auf die des Zimmers gesunken war. Helium und Chlor verbinden sich also nicht.

24. Metallisches Kobalt in Pulverform absorbiert Helium nicht bei Rotglut.

25. Platinschwarz okkludiert es nicht.

26. Helium wird beim Passieren einer Mischung von Natronkalk und Kaliumnitrat bei heller Rotglut nicht zur Verbindung veranlasst. Diese war auch kaum zu erwarten, da es der Einwirkung von Sauerstoff in Gegenwart von Natron widersteht, auch bei der Hitze der durchschlagenden Funken.

27. Eine Mischung von Natronkalk und Schwefel, Polysulfide enthaltend, verursacht keine Volumveränderung in einem darüber streichenden Strome von Helium bei heller Rotglut.

28. In einem Ozonapparat schlugen Induktionsentladungen durch ein Gemisch von Helium mit Benzoldampf in Gegenwart von flüssigem Benzol während vieler Stunden, ergaben aber keine Volumveränderung. Das Benzol war natürlich verändert, aber die Summe der Drucke von Helium und Benzoldampf blieben wie zuvor. Wäre Helium verbraucht worden, so wäre Kontraktion aufgetreten."

Hier endet das Verzeichnis negativer Versuche. Jede existenzfähige Heliumverbindung wird wahrscheinlich endothermisch sein, und die beiden Methoden zur Herstellung endothermischer Verbindungen, wo nicht gleichzeitige exothermische Reaktion möglich ist, sind Anwendung hoher Temperaturen, bei welchen endothermische Verbindungen grössere Beständigkeit zeigen, und der Einfluss der stillen elektrischen Entladung. Diese Methoden sind angewandt worden, bis jetzt vergebens. Wir haben allen Grund, zu glauben, dass die Elemente Helium und Argon nullvalent sind, d. h. unfähig, Verbindungen zu bilden." *Bredig.*

---

83. Über die Beziehungen zwischen der Viskosität (inneren Reibung) von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur II. von T. E. Thorpe und J. W. Rodger[1]).

„In der Bakerian Vorlesung (vergl. **14,** 361) für 1894 gaben die Autoren einen Bericht über die Viskosität von mehr als 70 Flüssigkeiten, und sie besprachen die Abhängigkeit der Viskosität von der chemischen Zusammensetzung. Um die Untersuchung zu vervollständigen, haben sie nun Reibungsmessungen angestellt 1. an einer Anzahl von Estern und 2. an einfachen oder gemischten Äthern, also an Flüssigkeitsarten, welche mit Ausnahme des Äthyläthers bisher von ihnen noch nicht studiert waren. Die voraussichtlich sich ergebenden physiko-chemischen Beziehungen machen solche Messungen besonders interessant, da es sich gezeigt hatte, dass eine der auffallendsten Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Viskosität der Einfluss des Sauerstoffs je nach der Art ist, wie er mit anderen Atomen in der Molekel verbunden erscheint. Der Einfluss des Hydroxylsauerstoffs unterscheidet sich in sehr ausgeprägtem Masse von dem des Karbonylsauerstoffs, und ferner zeigte es sich, dass Äthersauerstoff oder Sauerstoff, der mit zwei C-Atomen verbunden ist, auch einen Wert hat, welcher sich beträchtlich von Sauerstoff in andern Bedingungen unterscheidet.

Die Schlüsse aus der graphischen Darstellung der Resultate seien zusammengestellt:

Sowohl Ester wie Äther gaben kein Anzeichen von Molekularaggregation und bestätigen die Regeln, dass

1. In homologen Reihen die innere Reibung mit dem Molekulargewicht wächst,
2. Die Iso-Verbindung eine kleinere innere Reibung hat als ein normales Isomere,
3. Die innere Reibung um so kleiner ist, je symmetrischer das Molekül isomerer Verbindungen ist.

Mit Bezug auf die Ester selbst ist es, wo ein Vergleich möglich ist, merkwürdig, dass

4. Von isomeren Estern das Format die grössere innere Reibung besitzt.

Bei algebraischer Darstellung der Resultate zeigte sich, dass in dem (vergl. **14,** 361) Ausdrucke $\eta = C/(1 + \beta t + \gamma t^2)$ nach Slottes Formel:

1. In jeder homologen Reihe β und γ mit dem Molekulargewicht wachsen,
2. Bei isomeren Verbindungen die Iso-Verbindung den kleinsten Koëffizienten hat,

---

[1]) Auszug aus einer eingesandten Mitteilung der Verf. an die Royal Society vom 27. Mai 1896.

3. Äthyläther, das symmetrische Isomere, kleinere Koëffizienten hat als Methylpropyläther,

4. Bei normalen isomeren Estern das Format die grössten und das Propionat die kleinsten Koëffizienten hat, und die Werte des Acetats grösser sind als die des Butyrats."

Die Verf. beschäftigen sich dann mit den Beziehungen zwischen den verschiedenen Viskositätsgrössen — nämlich mit den inneren Reibungskoëffizienten, mit der molekularen Reibung und mit der molekularen Reibungsarbeit — 1. beim Siedepunkt und 2. bei Temperaturen gleicher Neigung (dieselbe betrug wie in der (vergl. diese Zeitschr. **14**, 371) früheren Arbeit $0{\cdot}0_4323$). So sind Werte für den Sauerstoff unter drei verschiedenen Bedingungen für jedes Vergleichssystem in derselben Art wie früher gegeben. Die beiden Hauptresultate aller dieser Vergleichsmethoden sowohl beim Siedepunkt als bei Temperaturen gleicher Neigung sind:

1. Dass der Einfluss des Äthersauerstoffs auf die innere Reibung einer Flüssigkeit sich in ausgeprägtem Grade von dem Einflusse eines Hydroxyl- oder Karbonyl-Sauerstoffs unterscheidet.

2. Die innere Reibung des Formats ist ungewöhnlich gross im Vergleich mit der von andern Estern und zeigt, dass das ungewöhnliche Verhalten der Ameisensäure in gewissem Grade auch in ihren Estern erhalten bleibt." *Bredig.*

---

84. Gesetze der Zerlegung der Salze durch Wasser von J. Guinchant (Bull. soc. chim. [3] **15**, 555—560. 1896). Um zwischen zwei verschiedenen Auffassungen zu entscheiden, welche von Ditte einerseits, Le Chatelier andererseits über die Erscheinungen aufgestellt worden sind, die sich beim Auflösen von Merkurisulfat in Wasser einstellen, hat der Verf. die Hilfsmittel der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung zu Hilfe gezogen. Ditte hatte angenommen, dass das gelbe basische Salz, das sich bei der Berührung des neutralen Sulfats mit Wasser bildet, neben freier Schwefelsäure in der Lösung enthalten sei, während Le Chatelier in der Lösung neutrales Salz neben freier Schwefelsäure annahm. Man kann zwischen diesen Vermutungen entscheiden, wenn man das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmt; da das basische Salz drei Atome Quecksilber enthält, das neutrale nur eines, so ist ein grosser Unterschied zu erwarten. Der Versuch wurde so angestellt, dass zu verdünnter Schwefelsäure basisches Salz gefügt wurde, das sich frei auflöst; das Ergebnis des Zusatzes war nicht eine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Gefrierpunktes um einige Prozente, einer kleinen Vermehrung des mittleren Molekulargewichtes der gelösten Stoffe entsprechend. Ebenso fielen die Gefrierpunktserniedrigungen bei Lösungen des neutralen Sulfats in Schwefelsäure geringer aus, als sie unter der Annahme einer Zersetzung in basisches Salz und freie Säure hätten sein müssen. Endlich stimmt die unter der Annahme, dass neutrales Salz gelöst ist, berechnete molekulare Erniedrigung mit den früher von Raoult über Merkurisalze (aus sauren Lösungen des Nitrats abgeleiteten) Werte überein.

Wenn zu einer verdünnten Schwefelsäurelösung basisches Salz gefügt wurde, so nahm die Leitfähigkeit (durch teilweise Neutralisation der Säure) ab, während der Zusatz irgend eines neutralen Sulfates immer die Leitfähigkeit vermehrt; auch dies spricht gegen die Annahme einer Existenz des basischen Salzes in der Lösung, und die von Ditte vertretene Ansicht ist zu verwerfen, während die von

Le Chatelier (mit den durch die Dissociationstheorie gebotenen Änderungen, Ref.) anzunehmen ist. *W. O.*

85. Eine neue Form des Barometers von J. N. Collie (Journ. Chem. Soc. 1895, 128—132). Das Instrument hat einen oberen, weiten Teil, unter welchem sich unmittelbar ein Luftfang (Buntensche Spitze) befindet. Der mittlere Teil besteht aus dickwandigem Glasrohr von geringem Lumen, von der Art, welche in Spengelpumpen als Fallrohr benutzt wird. Unten geht das Rohr in eine feine, unten aufgebogene Kapillare aus, die von einem geschlossenen weiteren Teil umgeben ist, an dessen Innenwand sie hinläuft. Dies untere Rohr ist von demselben Stück genommen, wie das obere. Mit der Aussenluft steht es durch einen Hahn in Verbindung. Für Transportzwecke kann noch in der Mitte des Barometers eine Schliffverbindung angebracht werden.

Durch die kapillare Enge des mittleren Teils ist ein Eintritt von Luft fast unmöglich gemacht, so dass man das Instrument in einer Schublade aufheben kann, wenn es nicht in Gebrauch ist. Die Ablesung erfolgt am besten an einer Spiegelskala, die hinter dem Instrument senkrecht aufgestellt ist. *W. O.*

86. Eine mechanische Einrichtung zur Ausführung der Temperaturkorrektion an Barometern von J. Shields (Phil. Mag. **41,** 406—413. 1896). Die Barometerkorrektion $B_0 = B_t\,(1-[\beta-\gamma]t)$, wo β und γ die Temperaturkoëffizienten des Quecksilbers und des Massstabes sind, wird folgendermassen automatisch bestimmt. Ein Heberbarometer befindet sich vor einer Spiegelskala, die unten den Nullstrich und oben eine Teilung zwischen 70 und 80 cm trägt, und vor der Ablesung wird das untere Quecksilber auf den Nullstrich eingestellt. Ändert sich der Barometerstand um n, so wird er unter um $n/2$ steigen (bez. fallen) und oben um $n/2$ fallen, bez. steigen; die Bewegung des Barometers gegen die Skala wird also $n/2$ betragen. Ein Thermometer kann nun so eingeteilt werden, dass jeder Gradteil gerade 1 mm Korrektur des Barometers ausmacht; setzt man $\beta = 0{\cdot}000181$ und für Glas $\gamma = 0{\cdot}000009$, so ist die Korrektur für den Barometerstand b mm gleich $0{\cdot}000172\,b$, also für $b = 800$ mm $= 0{\cdot}1376$ mm pro Grad Celsius, oder ein solcher Gradteil des Thermometers, welcher 1 mm Korrektur besagt, ist $\frac{1}{0{\cdot}1376} = 7{\cdot}27^{\circ}$ C. gross. Für $b = 700$ mm beträgt die Länge dagegen $8{\cdot}18^{\circ}$ C. Zeichnet man sich also für das vorhandene Thermometer, dessen Stiel horizontal geführt sein muss, eine Skala in dem ersten Massstabe, und 5 cm darunter eine Skala in dem zweiten Massstabe, so dass die Nullpunkte senkrecht untereinander liegen, so braucht man nur die entsprechenden Punkte beider Skalen durch Gerade zu verbinden, um für jeden zwischenliegenden Barometerstand die entsprechende Skala zu haben. Die Einstellung auf die richtige Stelle geschieht automatisch, indem das Thermometer am Barometer, die Skalentafel an der Glasskala des Barometers so befestigt wird, dass das Thermometerrohr beim Barometerstand 800 mm gerade an der oberen Skala liegt. Wegen der relativen Verschiebung $n/_2$ (siehe oben) liegt dann die Skala für 700 mm 50 mm tiefer, wie gezeichnet, und für jeden anderen Barometerstand gleichfalls an richtiger Stelle. Die Ermittelung der Barometerkorrektion beschränkt sich dann, nachdem die untere Quecksilberfläche behufs Ablesung auf den Nullpunkt eingestellt ist, auf die blosse Ablesung des Thermometers.

Anhangsweise beschreibt der Verf. eine graphische Methode zur Ermittelung der Temperaturkorrektion für in Glas gemessene Quecksilberhöhen. Als Ordinaten dienen die Höhen, als Abscissen die Korrektionen in Millimetern. In der höchsten der zu verwendenden Höhen zieht man eine Parallele zur Abscissenaxe und trägt längs dieser für alle in Betracht kommenden Temperaturen die Korrektionen ab; die diagonalen Verbindungsgeraden zwischen diesen und dem Anfangspunkt geben dann für jede zwischenliegende Höhe auf der entsprechenden Horizontalen die Korrektur an. Für die verschiedenen Skalenmaterialien sind natürlich verschiedene solche Zeichnungen erforderlich. *W. O.*

---

87. Die Arbeitsleistung des Muskels durch seine Verdickung von A. Fick (Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg **29**, Nr. 7, 10 S. 1895). Durch eine gelegentliche Bemerkung angeregt, hat der Verf. untersucht, welche Arbeit ein Muskel leisten kann, wenn er nicht auf Verkürzung, sondern auf Verdickung in Anspruch genommen wird. Nimmt man an, dass die Arbeit die gleiche für beide Beanspruchungen ist, so muss $p\,dv = s\,dl$ sein, wo p = Druck, v Volum, s = Kraft, l = Länge des arbeitenden Muskels ist. Durch Einschluss in ein möglichst passendes Glaskästchen mit einer beweglichen Seite wurden Messungen ausgeführt; sie ergaben indessen für die Verdickungsarbeit nur etwa die Hälfte, wie für die Längenänderung. Der Verf. schätzt die Versuchsfehler kleiner und erwägt, dass der Vorgang im zuckenden Muskel ein anderer sein könne, je nachdem er im einen oder anderen Sinne bethätigt wird.

Diese Versuche wurden durch Messung von Druck, bez. Kraft bei minimaler Verschiebung ausgeführt; der Verf. schloss andere an, bei denen der Muskel seine Bewegung unter Leistung einer entsprechenden Arbeit wirklich ausführte, indem diese in Bewegungsenergie übersetzt wurde. In diesem Falle waren beide Arbeiten ziemlich gleich. *W. O.*

---

88. Ein Beitrag zur Kenntnis der Dissociation aktiver Salze in Lösung von Ph. C. Guye und B. Rossi (Bull. soc. chim. 1895, 465—470). Im Anschluss an ältere bekannte Arbeiten (die sorgfältig und vollständig citiert werden) untersuchten die Verf. die Salze einer aktiven Valeriansäure auf ihr Drehvermögen. Da es sich hier um eine Verbindung von sehr einfacher Konstitution und ohne alkoholisches Hydroxyl handelt, können einige Einwände berücksichtigt werden, welche auf letzteres begründet worden waren.

Die spezifischen Drehungen, bezogen auf die in den Salzen enthaltene Säure waren folgende:

Lithiumsalz	+ 8·5
Natriumsalz	8·8
Kaliumsalz	8·9
Rubidiumsalz	10·1

Die reine Säure hatte 13·64, die wässrige Lösung der Säure (die bekanntlich wenig dissociiert ist) 17·3. Wegen des grossen Unterschiedes dieser Werte weist der Verf. darauf hin, dass analog den Ergebnissen von Ramsay und Shields (**12**, 433) an anderen Fettsäuren für die reine Säure ein polymerisierter Zustand anzunehmen ist, der in wässeriger Lösung verschwindet. Die Drehungen der Salze sind sehr nahe gleich; die kleine Zunahme des Wertes beim Rubidium ist möglicherweise durch geringere Dissociation verursacht. Die Ester zeigen dagegen grosse Unterschiede: Methyl 16·83, Äthyl 13·44, Propyl 11·68. —

Die Drehung der wässerigen Säure nimmt mit der Verdünnung ab, entsprechend der Dissociationstheorie. Die Verff. finden auch eine kleine Abnahme mit steigender Temperatur und sind der Meinung, dass auch dies der Theorie entspricht; dies ist indessen ein Irrtum, da die Valeriansäure gemäss ihrer etwas höheren Neutralisationswärme zu den Säuren gehört, deren Dissociation Wärme entwickelt, mithin bei steigender Temperatur abnimmt.

Die Lösungen der Salze schwacher Basen zeigen wegen Hydrolyse der Theorie gemäss zu grosse Werte: Anilin 12·04, Pyridin 11·26, während das relativ starke Diäthylamin mit 8·77 sich den Alkalien anschliesst. Bemerkenswerterweise zeigen auch die meisten Salze organischer Basen in alkoholischer Lösung (4 bis 6%) sehr nahe gleiche Drehungen: Diäthylamin + 1·06, Pyridin 1·66, Anilin 1·67, Dimethylanilin 1·66, Chinolin 1·66, Phenylhydrazin 1·62. Die Verff. machen die Annahme, dass die Salze auch in alkoholischer Lösung fast vollständig dissociiert sind; dem Ref. erscheint dies unwahrscheinlich; vielmehr deutet der stark abweichende Wert beim Diäthylamin darauf hin, dass thatsächlich grosse konstitutive Unterschiede vorhanden sind, die nur bei den anderen Basen mit hohem Molekulargewicht relativ verschwinden; das Methylaminsalz müsste Entscheidung bringen. Die alkoholische Lösung der freien Säure hat + 1·64. Die Verf. finden diese Zahl in Übereinstimmung mit der an den Salzen erhaltenen und meinen, dass man künftig die Messung der freien Säure durch die eines in einem organischen Lösungsmittel gelösten Salzes einer organischen Base wird ersetzen können. Nach der eben gemachten Bemerkung bedarf dies noch einer Prüfung. *W. O.*

---

89. Die chemische Kinetik der Oxydation von H. Schlundt und Rob. Warder (Am. Ch. J. **17**, 754—770. 1895 u. **18**, 23—43. 1896). Über den von R. Schlundt herrührenden ersten Teil der Arbeit ist bereits (**18**, 674) berichtet worden. An diese rein experimentellen Untersuchungen schliesst R. Warder den Versuch einer mathematischen Erörterung der Beobachtungszahlen. Zunächst ergiebt sich aus dem Anblick der Kurven, welche die Beziehung zwischen der Zeit und der Menge des freigewordenen Jods ausdrücken, dass eine Änderung in der Menge des Kaliumchlorats eine umgekehrt proportionale Änderung der Zeit bewirkt, welche für die Bildung der gleichen Jodmenge erforderlich ist. Ähnlich, doch lange nicht so genau ist die Beziehung für die Änderung des Jodkaliums. Die freie Säure wirkt dagegen ganz anders: die Geschwindigkeit nimmt weit schneller zu, als die Konzentration (vgl. Noyes, **19**, 599); auch zeigen die Kurven beim Vergleich untereinander ein besonderes Bild. Für gleichzeitige Änderungen zweier Bestandteile ergeben sich Verhältnisse, die aus dem Früheren abgeleitet werden können. Der Einfluss der Verdünnung ist sehr gross. Eine Verdoppelung der Konzentration ergiebt etwas mehr als ein Achtel der erforderlichen Zeit für die Erreichung der gleichen Jodmenge; eine trimolekulare Reaktion würde ein Achtel erfordern. Dies sind die Ergebnisse der ersten Annäherung.

Für eine genauere Darstellung wird zunächst die Frage gestellt, ob das Gesetz von Guldberg und Waage anwendbar ist; das Ergebnis ist verneinend. Die Ursache hiervon, und die möglicherweise beeinflussenden Umstände werden diskutiert, zunächst ohne bestimmtes Ergebnis. Ferner werden Interpolationsformeln von der Gestalt $t = ax + bx^2$ berechnet, aus denen sich die Geschwindigkeit

$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{a + 2b}$ oder bequemer der reciproke Wert der Geschwindigkeit, der Zeitbedarf $\frac{dt}{dx} = a + 2b$, berechnen lässt. Vergleicht man so die Zeiten für verschiedene Konzentration, so finden sich die Verhältnisse dieser bei gleichem x (ausgeschiedenen Jod) bei 0·1 und 0·2 — normal wie 6·00 : 1, bei 0·1 und 0·4 — normal wie 30·4 : 1; die erste Verdoppelung erhöht daher die Geschwindigkeit auf das sechs-, die zweite auf das fünffache.

Bei der Erörterung des Einflusses von Überschüssen wurden zunächst die Begriffe des Überschusses als Unterschied und als Verhältnis erörtert; wird über die zur Reaktion erforderliche Menge a ein Betrag A eines Stoffes zugefügt, so ist der „Überschuss als Unterschied" konstant gleich A, während der relative Überschuss während des Reaktionsverlaufes von $1 + \frac{A}{a}$ eventuell bis unendlich zunimmt. Der relative Überschuss wird als der wesentliche Wert hervorgehoben.

Mit Hilfe der oben erwähnten Interpolationsformel werden nun für die verschiedenen Versuche **Schlundts** die Verhältnisse für Reaktionszeit und relativen Überschuss berechnet, woraus sich ergiebt, dass die Geschwindigkeit nicht der Menge proportional ist, sondern durch Säure viel mehr gesteigert wird, als durch Kaliumchlorat oder Kaliumjodid, dass ferner der Überschuss in den ersten Stadien der Reaktion eine grössere Wirkung hat, als in den späteren. Der zweifache Überschuss von Jodid wird stärker als der zweifache Überschuss von Chlorat; beim dreifachen Überschuss gilt aber das Umgekehrte. Eine rationelle Formel müsste dies zum Ausdruck bringen.

„Weitere Schlussfolgerungen würden durch die Anwendung ähnlicher Methoden auf andere experimentelle Daten erlangt werden. Hängt der Wert der Wissenschaft von richtigen Verallgemeinerungen ab, so werden die Ergebnisse geduldiger, experimenteller Arbeit oft nur durch ein Stampfwerk geleitet, welches bloss die Hälfte des Goldes ergiebt, während der Rest im Schliech verbleibt. Die Chemie wird mehr und mehr mit der mathematischen Physik verwandt; eine Arbeitsteilung zwischen Experimentator und Rechner wird mehr und mehr notwendig." Dazu ist allerdings zu bemerken, dass die Teilung nicht zu weit gehen darf; es ist oft sehr leicht, experimentell gewisse Fragen des Theoretikers durch passende neue Versuche zu beantworten, die aus dem vorhandenen Material zwar auch errechnet werden können, aber nur durch einen unverhältnismässigen Aufwand von Arbeit. Ist eine Arbeitsteilung unvermeidlich, so seien wenigstens die Arbeitsgenossen räumlich und zeitlich nicht zu weit getrennt.

Zum Schluss wird ein Programm für die Erlangung der dritten Annäherung gegeben. *W. O.*

---

90. Untersuchungen über die Quellung der Stärke von **H. Rodewald** (Kiel und Leipzig, Lipsius & Tischer 1896. 87 S. Preis M. 2.40). Von allgemeinen biologischen Gesichtspunkten aus hat der Verf. unternommen, an einem möglichst wohldefinierten Stoff die Quellungserscheinungen experimentell unter Rücksicht auf thermodynamische Verwertung zu untersuchen. Die Untersuchung ist mit grosser Hingabe und einem beträchtlichen Aufwande experimenteller und theoretischer Arbeit durchgeführt worden; allerdings, wie dem Ref. erscheint, mit nicht ganz äquivalentem Ergebnis.

Zunächst wurde der thermische Ausdehnungskoëffizient der Stärke ermittelt, indem sie mit Wasser zusammen in das Gefäss eines Dilatometers von 70 ccm Inhalt gebracht und wechselnden Temperaturen unterworfen wurde. Die einzelnen Reihen stimmen gut überein, trotzdem die Verhältnisse bei der dicken, Konvektionsströme verhindernden Beschaffenheit der Stärkeemulsion und der Grösse des Dilatometergefässes nicht günstig erscheinen. Der beobachtete Ausdehnungskoëffizient ist rund 0·0004, mehr als zehnmal so gross, wie beim Glase, und der Verf. nimmt mit Recht an, dass Wechselwirkungen zwischen der Stärke und dem Wasser stattfinden. Ein Versuch, den Ausdehnungskoëffizienten mit Chloroform statt Wasser festzustellen, misslang wegen der zu grossen Wärmeausdehnung des letzteren, doch ergab sich die Grössenordnung zwischen 0·00003 und 0·00005, wie bei anderen festen Körpern.

Die spezifische Wärme der Stärke wurde in einem grossen Eiskalorimeter gemessen; sie erwies sich mit der Temperatur linear zunehmend: $c = 0{\cdot}2786 + 0{\cdot}00006\,t$. Der Wert ist natürlich von der Trockenheit des Präparats abhängig. Trotz der grossen auf diesen Punkt gewendeten Sorgfalt gelang es später, ein noch trockeneres Präparat zu erhalten, welches die Gleichung $c = 0{\cdot}2631 + 0{\cdot}00075\,t$ ergab. Mit Wasser angerührte „gequollene“ Stärke ergab (natürlich nach Abzug des Wassers) grössere Werte: $c = 0{\cdot}3059 + 0{\cdot}001254\,t$; nach dem Verkleistern durch Erhitzen auf 100° einen nur wenig grösseren Wert $c = 0{\cdot}3148 + 0{\cdot}001331\,t$.

Die Quellungs- oder Benetzungswärme der Stärke wurde gleichfalls mit dem Eiskalorimeter gemessen. Sie hängt sehr vom Trocknungszustande ab und ergab sich zwischen 24 und 26 cal. für sorgfältig getrocknetes Material. Eine Untersuchung über die Beziehung der Quellungswärme zum Wassergehalt wird in Aussicht gestellt.

Eine zweite Reihe von Bestimmungen wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die benutzte kalorimetrische Anordnung beruht auf der Messung des Temperaturunterschiedes im Kalorimetergefäss und in einem sehr grossen äusseren Bade unter Ableitung der Wärme mittels Thermoelementen; wegen der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. Das Ergebnis ist 23 bis 25 cal., etwas kleiner als bei 0°, und hängt gleichfalls sehr vom Trockenzustande ab. Ein nicht ganz gelungener Versuch mit verkleisterter und dann wieder getrockneter Stärke ergab eine grössere Quellungswärme, als gleich trockene frische Stärke, aber eine überaus langsame Entwicklung derselben.

Das spezifische Volum der Stärke hängt gleichfalls vom Trocknungszustande ab. Ein Präparat mit der Quellungswärme 24 Kal. zeigte unter Chloroform 0·6710, unter Wasser 0·6183; die Volumverminderung bei der Benetzung (20°) beträgt 0·0527 ccm. Bei schärferem Trocknen können stärkere Volumverminderungen erhalten werden; eine Stärke von 0·6997 spezifischen Volum gab eine Zusammenziehung von 0·0842.

Wird Stärke neben Wasser gestellt, bis keines mehr aufgenommen wird, so ist der Dampfdruck der feuchten Stärke (nahezu) gleich dem des reinen Wassers. Die aufgenommene Wassermenge schwankt zwischen 36 und 41%, der niedere Wert wird vom Verf. für den wahrscheinlicheren gehalten. Eine Untersuchung über den Dampfdruck der feuchten Stärke als Funktion des Wassergehaltes wird gleichfalls in Aussicht gestellt.

Der Verf. geht nun zu einer thermodynamischen Betrachtung seiner Versuchsergebnisse über. Diese beruhen auf der Annahme, dass der Quellungsvorgang die-

selben thermodynamischen Eigenschaften hat, wie eine Aggregatszustandsänderung. „Denken wir uns nämlich eine bestimmte Menge M eines quellbaren Körpers mit der Wassermenge W, welche er im Maximum der Quellung aufzunehmen vermag, in eine unausdehnsame Hülle eingeschlossen, der Anteil m mag bereits gequollen, $M-m$ ungequollen sein, so muss, weil die spezifischen Volumina der gequollenen und nicht gequollenen Masse ungleich sind, ein Fortschreiten der Quellung verhindert werden, denn eine Volumveränderung würde eine Druckveränderung zur Folge haben, die das Fortschreiten der Quellung unmöglich machte. Würde sich das Volumen der Hülle nun aber bei konstanter Temperatur ändern, so könnte die Quellung fortschreiten, bis der Druck wieder die ursprüngliche Grösse hat. Es hätte also eine Volumänderung stattgefunden, ohne eine bleibende Druckänderung zur Folge zu haben, und deshalb ist der Druck bei der Quellung nicht eine Funktion von Volumen und Temperatur, sondern von der Temperatur allein."

Diese grundlegende Voraussetzung, auf der alle übrige Rechnung beruht, scheint dem Ref. sicher falsch zu sein. Die gemachte Annahme würde bedingen, dass bei geeignetem Druck teilweise feuchte Stärke neben ganz trockener existieren könnte, ohne dass Wasser von der ersten zur anderen übergeht; sie führt ausserdem unmittelbar zu dem Schlusse, dass der Dampfdruck des Quellungswassers bei gegebener Temperatur keine Funktion des Wassergehaltes sein kann, ebenso wie der Dampfdruck eines Gemenges von Eis und Wasser von dem Verhältnis beider unabhängig ist. Da beides sicher nicht zutrifft, so ist die gemachte Annahme nicht zulässig.

Auch von anderer Seite lässt sich dies einsehen. Die Anwendung der fraglichen Formeln beruht auf der Voraussetzung, dass es sich um die Koëxistenz zweier an sich unveränderlicher Phasen handelt; die Abhängigkeit des Dampfdruckes der feuchten Stärke vom Wassergehalt beweist aber unwiderleglich, dass nicht zwei an sich unveränderliche Phasen vorliegen, sondern etwas, was versuchsweise als eine feste Lösung von Wasser in Stärke aufgefasst werden kann, oder auch, was vermutlich zu formell gleichen Ergebnissen führen würde, als eine Adsorptionserscheinung des Wassers an den Lamellen des Stärkekorns.

Trotz dieses prinzipiellen Einspruches möchte der Ref. nicht unterlassen, auf die allgemeine Bedeutung dieses Versuches, in die biologischen Vorgänge mit exakten Hilfsmitteln einzudringen, mit dem Wunsche hinzuweisen, dass derselbe mit gleicher Energie fortgesetzt werden möchte. *W. O.*

---

91. Photo-Krystallisation von F. G. Wiechmann (School of Mines Quarterly **17**, 342—356. 1896). Der Verf. hatte früher gelegentlich bemerkt, dass eine konzentrierte Lösung von teilweise invertiertem Zucker im Lichte viel leichter krystallisierte, als in der Dunkelheit. Es wurden daher Lösungen von vier Teilen Zucker in einem Teil Wasser bei 90° hergestellt und teilweise, von 60—90%, invertiert. Von gleich behandelten Lösungen wurden dann je drei Proben im Sonnenlicht, im Tageslicht und im Dunkeln aufgehoben. Es ergab sich, dass in der That die belichteten Lösungen am schnellsten krystallisierten; im Sonnenlicht wurde eine 91-prozentige, schwach saure Lösung schon nach 135 Tagen fest, während dieselbe Lösung im diffusen Tageslicht erst nach 1095 Tagen fest wurde und im Dunkeln nach 1473 Tagen nur halb erstarrt war; ähnlich verhielten sich andere Lösungen. Saure Lösungen erstarrten eher, als neutrale. *W. O.*

---

92. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers von der Temperatur von P. Lüdin (Dissert. Zürich 1895, 56 S.). Die anscheinend sehr sorgfältig nach der Mischmethode ausgeführten Versuche ergaben folgende Werte:

	C_t = wahre spez. Wärme		$C_{0,t}$ = mittlere spez. Wärme	
	$(C_0 = 1)$	$(C_{0,100} = 1)$	$(C_0 = 1)$	$(C_{0,100} = 1)$
0°	1·0000	1·0021	1·0000	1·0021
5	0·9967	0·9988	0·9983	1·0004
10	0·9942	0·9963	0·9967	0·9988
15	0·9925	0·9946	0·9956	0·9978
20	0·9916	0·9937	0·9947	0·9968
25	0·9914	0·9935	0·9941	0·9962
30	0·9915	0·9936	0·9936	0·9957
35	0·9922	0·9943	0·9934	0·9955
40	0·9933	0·9954	0·9933	0·9954
45	0·9946	0·9967	0·9933	0·9954
50	0·9962	0·9983	0·9935	0·9956
55	0·9979	0·0000	0·9938	0·9959
60	0·9995	1·0016	0·9942	0·9963
65	1·0010	1·0031	0·9946	0·9967
70	1·0025	1·0046	0·9952	0·9973
75	1·0039	1·0060	0·9958	0·9979
80	1·0047	1·0068	0·9963	0·9984
85	1·0053	1·0074	0·9968	0·9989
90	1·0052	1·0073	0·9973	0·9994
95	1·0045	1·0066	0·9976	0·9997
100	1·0033	1·0054	0·9979	1·0000

Hiernach wäre die wahre spezifische Wärme bei 20° um etwa $^2/_3\%$ kleiner, als die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und 100°, und in gleichem Verhältnis stände die praktische Kalorie zur rationellen. Indessen bemerkt der Verf., dass der Anteil der Kurve zwischen 15° und 30° noch einer weiteren Untersuchung bedarf, da die benutzte Interpolationsgleichung an dieser Stelle etwas grössere Abweichungen gegen die Versuche ergab.

Der Verf. giebt eine lehrreiche Übersicht über die bisherigen Messungen der Wärmekapazität des Wassers, aus denen deren geringe Übereinstimmung ersichtlich ist. Am besten stimmen seine Ergebnisse mit denen von Rowland, Bartoli und Stracciati, Griffith überein, die sämtlich nach der Mischungsmethode erhalten worden sind. *W. O.*

---

93. Elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in salzsaurer Flüssigkeit von W. Löb (Berichte **29**, 1894—1899. 1896). Nitrobenzol löst sich genügend in rauchender Salzsäure, um elektrolytisch angegriffen zu werden, und geht dabei an der Kathode in ein Gemenge von *o*- und *p*-Chloranilin über. Als Zwischenprodukt entsteht dabei wahrscheinlich das noch unbekannte Phenylchloramin, $C_6H_5.NHCl$. Man kann den Vorgang auch so ausführen, dass man das Nitrobenzol und die Salzsäure in einen Thon- (oder Kohlen-)cylinder mit einer Elektrode von Retortenkohle bringt, diesen in verdünnte Schwefelsäure mit einem Zinkcylinder stellt und das Metall mit der Retortenkohle leitend verbindet. (Der Verf. giebt aussen eine

saure Ferrosulfatlösung an, indem er annimmt, dass zwischen dieser und der salzsauren Nitrobenzollösung Potentialdifferenzen entstehen, die dem Prozess zu gute kommen. Dies ist indessen ein Irrtum; die Potentialdifferenzen, soweit sie von Belang sind, befinden sich auch bei Oxydations- und Reduktionsketten nur an den Elektroden. Auch hat der Verf. selbst verdünnte Schwefelsäure bei Anwendung eines Kohlencylinders ausreichend gefunden. Ref.)

In alkoholisch-salzsaurer Lösung wurde aus Nitrobenzol wesentlich salzsaures Benzidin erhalten. *W. O.*

---

94. Über Methoden zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten von W. Nernst (Wied. Ann. **57**, 209—214. 1896). Um die Genauigkeit des von ihm ausgebildeten Verfahrens zur Messung von Dielektrizitätskonstanten (**14**, 622) zu prüfen, hat der Verf. unternommen, die Werte für bestimmte individuelle Flüssigkeiten nach dieser Methode und nach dem zuerst von Silow (Pogg. **156**, 389) ausgeführten elektrometrischen Verfahren zu messen. Die Versuche wurden mit denselben Instrumenten ausgeführt, welche Landolt und Jahn (**10**, 289) benutzt hatten, und ergaben, dass der elektrometrischen Methode eine Fehlerquelle anhaftet, somit eine Prüfung des anderen Verfahrens auf diesem Wege nicht möglich war. Die Fehlerquelle besteht darin, dass bei Stoffen mit hoher Dielektrizitätskonstante die Kraftlinien zwischen den Quadranten mehr ins Innere gezogen werden und dadurch ein verhältnismässig zu starkes Feld ergeben; auch wurde nachgewiesen, dass bei einem grösseren Gefäss, wo die Verzerrung der Kraftlinien geringer wird, auch die scheinbare Dielektrizitätskonstante des Alkohols um mehr als 2% kleiner wurde. Der Verf. meint, dass durch diesen Umstand die Schlüsse, welche Landolt und Jahn aus ihren Versuchen nach dem elektromotorischen Verfahren gezogen haben, „sicherlich so gut wie unberührt“ bleiben; der Ref. hätte diese Meinung gern näher begründet gesehen.

Auch das Verfahren, aus der Kapazitätsänderung eines Kondensators Dielektrizitätskonstanten zu bestimmen, ist, wie Werner (Wied. Ann. **47**, 613) gezeigt hat, prinzipiell unrichtig, und der Verf. zeigt, wie gross die Abweichungen schon bei sehr schwach leitenden Flüssigkeiten werden können. Alkohol mit einer Spur Salpetersäure gab schon $D = \infty$ statt $= 26$. *W. O.*

---

95. Über eine Abänderung des elektrometrischen Verfahrens zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten von J. F. Smale (Wied. Ann. **57**, 215—222. 1896). Um dem Fehler der Verzerrung der Kraftlinien (siehe das vorige Ref.) zu entgehen, benutzt der Verf. ein abgeändertes Elektrometer. Die Quadranten bestehen aus halbelliptischen Cylindern von Platinblech mit horizontaler Cylinderaxe, zwischen denen ein längliches Blättchen von Platin als Nadel unter 45° gegen die Ellipsenebene an einem Torsionsfaden isoliert aufgehängt ist. Das Ganze ist an einem Deckel von Hartgummi angebracht, unter welchen das Gefäss mit der Flüssigkeit gesetzt wird. Als Aufhängefaden diente zuerst ein angelöteter Quarzfaden, später dünnster Platindraht von 0·002 mm Dicke. Werden die Halbellipsen auf ein bestimmtes entgegengesetztes Potential geladen, so wird die Nadel in die Ellipsenebene gezogen mit einer Kraft, die dem Quadrat des Potentialunterschiedes und der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit proportional ist.

Wegen der Polarisation wurden Wechselströme verwendet; um diese von konstanter Spannung zu haben, wurde eine kleine Wechselstrommaschine hergestellt, die durch einen Heinricischen Heissluftmotor betrieben wurde. Um diesem konstante Geschwindigkeit zu erteilen, wurde ein Regulator konstruiert, welcher den Gaszufluss zur Heizflamme regelte. Von der Axe des Motors wird die Drehung auf eine horizontal rotierende kleine Scheibe aus Stahl übertragen, die sich in einem mit Quecksilber gefüllten Rohr mit seitlichem Ansatz bewegt. Dadurch entsteht eine Zentrifugalkraft, durch welche das Quecksilber im Ansatz gehoben wird, und diese Bewegung dient wie gewöhnlich zur Regulierung des Gaszutrittes. Der Verf. giebt an, dass dadurch minutenlang eine Konstanz des Ausschlages am Elektrometer auf $^1/_4$ % erhalten wurde.

Was nun den Hauptgegenstand der Untersuchung, die Frage nach der Übereinstimmung der nach dieser Methode erhaltenen Dielektrizitätskonstanten mit den nach der Kondensatormethode gefundenen anlangt, so ergab sich eine leidliche Übereinstimmung beider: die Abweichungen betrugen + 0·7, — 1, + 0·4, + 1·7 %, während die Konstanten sich zwischen 80 (Wasser) und 2·32 (Benzol) bewegten.

W. O.

---

96. Über die Verwendung des Telephons zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten leitender Körper von A. Heydweiller (Wied. Ann. **57**, 694—699. 1896). Unter Bezugnahme auf das vorzugsweise von Nernst ausgebildete Verfahren, Dielektrizitätskonstanten mit dem Telephon zu bestimmen, berechnet der Verf. unter plausiblen Annahmen die Grenze seiner Leistungsfähigkeit. Es ergiebt sich, dass, um eine Genauigkeit von 1 % zu erreichen, die Leitfähigkeit des Dielektrikums $1·1 \times 10^{-9}$ Quecksilbereinheiten nicht übersteigen darf, d. h. die Beschaffenheit eines mässigguten destillierten Wassers haben muss. Auch für alkoholische Lösungen gilt (durch Kompensation zwischen Dielektrizitätskonstante und Wanderungsgeschwindigkeit) der gleiche Wert.

Bezüglich des von Nernst hervorgehobenen Fehlers des elektrometrischen Verfahrens (Referat 94) erwähnt der Verf., dass dieser schon von Heerwagen (Wied. Ann. **48**, 35) bemerkt und „auf die einfachste und sicherste Weise, einfacher und sicherer auch als bei Herrn Nernsts Anordnung“ durch Verwendung eines metallischen, zur Erde abgeleiteten Gefässes vermieden worden sei. Die von diesem bestimmte Dielektrizitätskonstante bedürfe also nicht einer weiteren Kontrolle.

W. O.

---

97. Messungen der elektromotorischen Kraft Colleyscher Gravitationselemente von Th. des Coudres (Wied. Ann. **57**, 232—248. 1896). Von Colley ist (Pogg. Ann. **157**, 370) zuerst der von Maxwell gezogene Schluss geprüft worden, dass eine elektrochemische Zelle, in welcher durch den Strom Arbeit gegen die Schwere (oder mit ihr) geleistet wird, eine entsprechende elektromotorische Kraft zeigen muss. Doch konnte Colley nur eine qualitative Bestätigung des Schlusses erbringen, und der Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, möglichst genau die Theorie der messenden Prüfung zu unterwerfen. Als Elektrolyt dient Jodkadmium in konzentrierter Lösung wegen der besonders starken Überführung, die Elektroden bestanden aus Kadmiumamalgam. Beide wurden in eine Röhre von 110 cm Länge gebracht, die an den Enden mit passenden Ansätzen für die Elektroden versehen war. Die Röhre wurde möglichst wärmedicht in einen Holzkasten

verpackt, der um eine horizontale Axe gedreht werden konnte, so dass durch passendes Schrägstellen ein Höhenunterschied von 2×91 cm erreicht werden konnte.

Die in Betracht gezogenen Arbeitsgrössen für die Strommenge eins setzen sich aus folgenden Grössen zusammen:

e_0 die Arbeit bei der Hebung von n Äq. Anion und Senkung von $1 - n$ Äq. Kation, wo n die Hittorfsche Überführungszahl ist.

e_1 die hydrostatische Arbeit wegen der an den Elektroden stattfindenden Volumänderungen unter dem verschiedenen hydrostatischen Druck.

e_2 die Kompressionsarbeit der an den Elektroden unter verschiedenem hydrostatischen Druck auftretenden und verschwindenden Stoffe.

e_3 die der Verschiebung der Lösung selbst durch die Volumänderung an den Elektroden entsprechende Arbeit.

e_4 die Spannungsänderung infolge der durch die Schwere hervorgerufenen Diffusion.

e_5 die Thermokraft infolge der Kompressionswärme.

Von diesen Grössen sind e_2 bis e_5 im vorliegenden Falle bedeutungslos. Bei etwa 20° betrug die auf 1 m berechnete elektromotorische Kraft für eine Lösung von 23·81°/₀ — 12·61 Mikrovolt; die einzelnen Ablesungen waren auf etwa 1°/₀ übereinstimmend. Berechnet man das Ergebnis auf die Überführungszahl n, so ergiebt sich $n = 1{\cdot}236$, während Hittorf für gleiche Konzentration bei 11° $n = 1{\cdot}184$ gefunden hatte; aus den Zahlen von Lenz berechnet sich $n = 1{\cdot}163$. Der Verf. meint, dass der Unterschied von reichlich 5°/₀ nicht auf Versuchsfehler allein zurückzuführen sei.

Um einen theoretisch besser zugänglichen Fall zu haben, wurde ein Kalomelelement mit Chloridlösungen in gleicher Richtung geprüft. Eine Elektrode, die gegen Erschütterungen nicht empfindlich war, ergab sich, wenn das Quecksilber der Elektroden centimeterhoch mit einem Brei aus Quecksilbertröpfchen und Kalomel überdeckt war.

Wegen der Berechnung dieses Falles muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Die Messungen waren bedeutend schwieriger, da die auftretenden elektromotorischen Kräfte etwa zehnmal geringer waren, als im vorigen Falle. Dennoch ergab sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Überführungszahlen verschiedener Chloride:

	$NaCl$	$BaCl_2$	$LiCl$	KCl	HCl	$CdCl_2$
$n_{ber.}$	0·66	0·64	0·77	0·50	0·150	1·10—1·02
$n_{beob.}$	0·65	0·65	0·75	0·52	0·175	0·82.

Nur beim Kadmiumchlorid und der Salzsäure ist ein grösserer Unterschied vorhanden, die übrigen Werte stimmen „weit besser, als zu erwarten stand". *W. O.*

---

98. Notiz über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers von der Temperatur von C. Dieterici (Wied. Ann. **57**, 333—338. 1896). Die gewöhnliche spezifische Wärme enthält die innere Ausdehnungsarbeit, welche nach Clausius sich aus

$$d = c_p - c_v = -\frac{T}{J} \cdot \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)}$$

berechnen lässt, wo T die absolute Temperatur, J das mechanische Wärmeäquivalent, $\frac{dv}{dT}$ die Temperaturausdehnung und $\frac{\partial v}{\partial p}$ die Kompressibilität ist. Der Betrag dieses Gliedes, welches der Ausdehnung des Wassers entsprechend einen ziemlich verwickelten Gang zeigt, bleibt bei mittleren Temperaturen innerhalb 5%, und es wird daher durch die Unsicherheit der vorhandenen Daten nicht erheblich geschädigt.

Berechnet man nun c_v, die spezifische Wärme des Wassers bei konstantem Volum, so ergiebt sich ein beschleunigt abnehmender Wert ohne Minimum oder Maximum. Bei c_p ist ein solches bekanntlich in der Nähe von 30° vorhanden; es entsteht durch die Überlagerung der beschleunigt zunehmenden δ-Werte über die erste Kurve. Der Verf. macht auf diese Verhältnisse aufmerksam, da er hofft, dass auf die Betrachtung von c_v sich eher eine theoretische Formel für die spezifische Wärme des Wassers würde gründen lassen. *W. O.*

---

99. Studium über die elektrische Endosmose von Gerbsäurelösungen durch tierische Häute von F. Roever (Wied. Ann. **57,** 397—400. 1896). Im Hinblick auf die technische Frage des „elektrischen Gerbens" hat der Verf. Versuche angestellt, ob eine erhebliche elektrische Endosmose durch „Blössen", d. h. zum Gerben vorgerichtete Häute stattfindet. Es ergab sich eine ziemlich starke derartige Wirkung, die sehr schnell abnahm, aber beim Wenden der Stromrichtung mit früherer Stärke einsetzte. Die durchgeführte Menge war in den ersten Augenblicken der angewandten Spannung proportional. Die technischen Anwendungen dieser Beobachtungen ergeben sich von selbst. *W. O.*

---

100. Apparat zur Beobachtung und Demonstration kleiner Luftdruckschwankungen (Variometer) von F. v. Hefner-Altenek (Wied. Ann. **57,** 468—471. 1896). An einer Flasche von 1 Liter ist ein zweifach durchbohrter Stopfen angebracht; im ersten Loch befindet sich ein Manometer mit schwach nach unten gekrümmter horizontaler Röhre, in der ein Tropfen Petroleum mit Azobenzol gefärbt vor einer Skala spielt, im andern eine feine ausgezogene Röhre oder ein Stück Thermometerrohr. Durch diese Anordnung wird bewirkt, dass schnelle Schwankungen des Luftdrucks sich am Manometer zeigen langsame, dagegen sich durch die Kapillare ausgleichen.

Man kann durch eine Vertikalbewegung um 10 cm schon eine Bewegung des Tropfens hervorrufen; 1 m giebt einen weit sichtbaren Ausschlag. Die Empfindlichkeit ist 150—300 mal grösser, als die des Quecksilberbarometers, wenn die Manometerröhre 2—3 mm weit ist. *W. O.*

---

101. Über den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen von E. H. Loomis (Wied. Ann. **57,** 495—520. 1896). Die Versuche sind ebenso ausgeführt worden, wie die früheren (**14,** 549) des Verfassers, nur dass die Flüssigkeitsmenge von 70 auf 200 ccm vergrössert und grössere Sorgfalt auf die Reinheit und den Gehalt der Lösungen (deren elektrische Leitfähigkeit gemessen wurde) gewendet worden ist. Der Einfluss der Temperatur der Umgebung wurde (wohl nicht vollkommen einwurfsfrei) dadurch ausgeschlossen, dass die Temperatur desselben 0·3°

unter der Gefriertemperatur gehalten wurde; dieser Betrag wurde bestimmt, indem beobachtet wurde, bei welcher Umgebungstemperatur der Gefrierpunkt reinen Wassers mit viel Eis gleich dem mit sehr wenig Eis erschien.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen von KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $MgCl_2$, HCl, K_2SO_4, Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2CO_4, KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, H_3PO_4. Die Verdünnung ging bis 0·01-n. Die Erscheinungen waren im wesentlichen die bekannten, nur wurde für $MgCl_2$ ein Minimum der molekularen Erniedrigung bei 0·1-n. gefunden; ebenso, nur weniger deutlich für HCl. Nach der Wertigkeit der Ionen bilden sich die bekannten Gruppen; die Konvergenz aller Kurven derselben Gruppe gegen einen gemeinsamen Endwert bei sehr hoher Verdünnung ist sehr ausgeprägt. Die Erscheinungen bei Schwefel- und Phosphorsäure weiss der Verf. nicht zu deuten (obwohl Material dafür ausreichend vorliegt). Bei einer Prüfung seiner Ergebnisse im Sinne der Dissociationstheorie bemerkt er: „Es ist nicht zu leugnen, dass bei KCl und K_2SO_4 die Übereinstimmung thatsächlich vollständig ist. Bei NH_4Cl, HCl, $BaCl_2$, Na_2SO_4, KNO_3, $NaNO_3$ ist die Übereinstimmung noch überraschend und kann kaum als „zufällig“ unbeachtet bleiben . . . Ferner ist überraschend, dass die beiden auffallenden Fälle von Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten K_2CO_3 und Na_2CO_3 sind: gerade die zwei, bei denen wegen der Ungewissheit in betreff des Wertes von μ_∞ eine Berechnung der theoretischen Werte kaum mehr als eine Schätzung genannt werden kann . . . Wenn man . . . den höchsten beobachteten Wert von μ für den Grenzwert μ_∞ für den Grenzwert wählt (was ein ganz willkürliches Verfahren nach dem Stande unserer gegenwärtigen Kenntnis ist [doch nicht! Ref.]), so werden dann die theoretischen Werte der Erniedrigungen fast identisch mit denen, die für verdünnte Lösungen von K_2CO_3 beobachtet worden sind, und bei Na_2CO_2 ist die Übereinstimmung vielleicht so genau, wie die Verteidiger der Theorie verlangen können.“ Bei grösseren Konzentrationen treten für Salze mit mehrwertigen Ionen Differenzen bis zu 6% auf (deren Erklärung vom Standpunkt der Dissociationstheorie bereits mehrfach behandelt worden ist). Die Fehlergrenze seines Verfahrens schätzt der Verf. auf $\pm 0·0001°$; auch weist er auf gewisse Regelmässigkeiten hin, die er nachträglich an den Variationen des Nullpunktes seines Thermometers gefunden hat. Die „Willkür des Beobachters“ wurde durch die Anordnung der Messungen und Rechnungen nach Möglichkeit ausgeschaltet, und der Verf. ist überzeugt, hierin das Erforderliche erreicht zu haben. *W. O.*

---

102. Besprechung einiger Einwände, die gegen meine Methode der Bestimmung des Gefrierpunktes verdünnter Lösungen erhoben wurden von E. H. Loomis (Wied. Ann. **57**, 521—532. 1896). Die Abhandlung enthält polemische Auseinandersetzungen ohne allgemeineres Interesse. *W. O.*

---

103. Über die Absorption der strahlenden Wärme durch Flüssigkeiten von R. Zsigmondy (Wied. Ann. **57**, 639—645. 1896). An den von Friedel (Wied. Ann. **55**, 453) veröffentlichten Zahlen hat der Verf. einige allgemeinere Beziehungen bemerkt. Zunächst ergiebt sich aus Friedels Beobachtungen an Zinntetrachlorid zusammen mit eigenen an Titan- und Siliciumchlorid die grosse Wärmedurchlässigkeit dieser Stoffe: für die Chloride des Kaliums und Natriums ist das gleiche be-

kannt, so dass, wie schon Schultz-Sellack betont hatte (Pogg. **139**, 187. 1870), Chloride (und Schwefelverbindungen) sich allgemein durch hohe Durchlässigkeit auszeichnen. Sauerstoffverbindungen ergeben geringe Durchlässigkeit; da der gasförmige Sauerstoff selbst sehr durchlässig ist, handelt es sich (wie überhaupt bei der auswählenden Absorption) um eine konstitutive Eigenschaft. Am stärksten ist die Wirkung des Sauerstoffs als Hydroxyl, schwächer, wenn er mit Kohlenstoffradikalen verbunden ist. Stickstoff ist in Nitro- und Cyankörpern unwirksam, Amid übertrifft dagegen noch das Hydroxyl an Wirksamkeit.

Zum Schluss weist der Verf. auf die naheliegenden Beziehungen dieser Erscheinungen und der der Absorption im sichtbaren Spektrum hin. *W. O.*

---

104. Experimentaluntersuchung über den Ursprung der Berührungselektrizität von C. Christiansen (Wied. Ann. **57**, 682—693. 1896). Nach dem in der ersten Mitteilung (**20**, 139) beschriebenen Verfahren hat der Verf. weitere Versuche mit reinem Quecksilber und mit Amalgamen in verschiedenen Gasen ausgeführt. In Chlorwasserstoff gab Quecksilber gegen Kohle 0·3—0·5 *V*, Zinkamalgam 0·9—1·3 *V*. Eine kleine Menge Chlorwasserstoff hob die Wirkung des Sauerstoffs auf. Weitere Versuche mit verschiedenen Amalgamen und verschiedenen als Plattenelektroden angewendeten Metallen zeigten gleichfalls „Polarisation", d. h. Potentialverschiedenheiten. Ähnlich wirkte Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, während Stickoxydul so gut wie wirkungslos war.

Aus einer schliesslichen Zusammenstellung entnimmt der Verf., dass in solchen Fällen Potentialunterschiede beobachtet worden sind, in denen chemische Wirkungen zwischen Metall und Gas möglich sind, in anderen Fällen keine. Ganz klar sind indessen die Verhältnisse nicht, doch hofft der Verf. hier das erforderliche noch beibringen zu können.

Nach Ansicht des Ref. wird eine zweifellose Deutung der Versuche nicht möglich sein, bevor die Eigenschaften der Gase als Leiter zweiter Klasse klar gestellt sind. *W. O.*

---

105. Thermoelemente aus Amalgamen und Elektrolyten von A. Hagenbach (Wied. Ann. **58**, 21—36. 1896). Eine frühere Arbeit des Verf. über ähnliche Fragen (**16**, 165) war unter ungeeigneten Bedingungen ausgeführt worden, so dass auf sie die von Nernst gegebene Theorie der elektrolytischen Thermoketten (**4**, 171) nicht angewendet werden konnte. Es wird ein verbesserter Apparat beschrieben; auch hat der Verf. sich (nach dem Vorgange anderer) überzeugt, dass Amalgame viel konstantere Elektroden liefern, als feste Metalle. Die Versuchsbedingungen schlossen die meisten Metalle von der Anwendung aus, so dass schliesslich nur Kadmium und Blei übrig blieben, die mit sehr verdünnten Lösungen ihrer Salze untersucht werden konnten.

Die Ergebnisse sind in Zahlen und Kurven mitgeteilt, wegen deren auf das Original verwiesen werden muss. Der Vergleich der erhaltenen Zahlen mit den Forderungen der Nernstschen Theorie ergab einen Widerspruch: während die thermoelektromotorische Kraft bei steigender Verdünnung der Lösung von 10 bis 10000 l beständig abnahm, lässt die Theorie das Umgekehrte erwarten. Dabei ist zu bemerken, dass Nernsts Versuche an Elektroden mit beweglichem Anion die Theorie qualitativ und quantitativ bestätigt hatten; auch überzeugte sich der

Verf., bei einer Wiederholung der Versuche, dass in der That bei grösserer Verdünnung grössere Kräfte auftraten.

Die Änderung der Thermokraft mit der Temperatur ist bei den meisten Elementen linear; Bleichlorid zeigt dagegen verwickeltere Verhältnisse. *W. O.*

---

106. Experimentelle Untersuchungen über die Elektrolyse des Wassers von A. P. Sokolow. 1. Mitteilung (Wied. Ann. **58**, 209—248. 1896). Der Verf. hat sich im Anschluss an die bekannten Untersuchungen von Helmholtz die Aufgabe gestellt, die kleinste elektromotorische Kraft zu messen, welche bei gegebenem Knallgasdrucke eine Wasserzersetzung hervorzubringen vermag. Zunächst handelte es sich um den Nachweis, dass in einem möglichst luftleeren Voltameter jede beliebige kleine elektromotorische Kraft wirkliche Wasserzersetzung verursacht, und der Verf. hat dies folgendermassen ausgeführt. Es wurde ein Voltameter aus einem ringförmigen Rohr hergestellt, das ausser den zwei gewöhnlichen Elektroden noch eine dritte, möglichst ausserhalb der Strombahn liegende Hilfselektrode, und ferner in der Nähe der Hauptelektroden zwei Spitzen von Platindraht enthielt. Der Gedanke war, dass, wenn durch die angewandte elektromotorische Kraft Elektrolyse bewirkt wurde, Sauerstoff und Wasserstoff in die Flüssigkeit diffundieren und die Spitzen entsprechend „polarisieren" müsste. Von den angestellten Versuchen werden ausführlicher die mit 0·005 Dan. mitgeteilt. Wenn diese Kraft an die Hauptelektroden gelegt wurde, zeigten diese sofort den gleichen Wert am Elektrometer. Die „Einzelpolarisationen" gegen die Hilfselektrode änderten sich langsam, indem die Wasserstoffpolarisation abnimmt. Der Verf. hat diese Veränderlichkeit in den Hauptelektroden gesucht, während er die Hilfselektrode stillschweigend als unveränderlich ansah, doch ist offenbar ein solcher Schluss nicht ohne weiteres zulässig. — Was nun die Hauptsache, das Verhalten der Spitzen anlangt, so folgten diese in ihrer Spannung gegeneinander und die Hilfselektrode unzweifelhaft den Hauptelektroden, erreichten aber letztere nicht vollständig. Die Elektrolyse unter Bildung von diffusionsfähigem Sauerstoff und Wasserstoff ist also erwiesen.

Zweitens wurde versucht, den Druck des Knallgases zu messen, welches durch die elektromotorische Kraft eines Kalomelelementes von 1·072 *V* entwickelt wurde. Zu diesem Zweck war das grossplattige Voltameter an ein Mac Leodsches Manometer und an eine Sprengelpumpe geschmolzen. Der Versuch gab kein befriedigendes Resultat. Es wurden Drucke bis 2·5 mm beobachtet, und es schien, als wenn damit der Grenzwert nicht erreicht sei; doch wurde die Gasentwickelung zum Schluss so langsam, dass das Ende nicht abgewartet wurde. Die durchgegangene Elektrizitätsmenge war viel grösser, als dem erreichten Druck entsprach; es rührt dies von Konvektionsströmen und der katalytischen Wirkung des Platins auf das Knallgas her.

Ebensowenig befriedigend verlief der Versuch, durch die Beobachtung von Blasen die kleinste elektromotorische Kraft zu finden, bei der unter gegebenem Druck sichtbare Elektrolyse eintrat. Die Versuche leiden unter dem prinzipiellen Fehler, dass eine kleine Spitzenelektrode und eine grosse Platinplatte einander gegenüber gestellt wurden. Da eine gasreine Platinoberfläche vermöge seiner Adsorptionsfähigkeit ein ziemlich grosses Vakuum für das Gas darstellt, das an ihr entwickelt wird, so beweist das Auftreten z. B. von Wasserstoff an der Spitze,

wenn dabei kein Sauerstoffgas erscheint, keineswegs das, was die Helmholtzsche Gleichung voraussetzt, nämlich die Bildung von gasförmigem Knallgas. Dem entsprechen die vom Verf. mitgeteilten Beobachtungen, dass beim Stromwechsel viel leichter Gas erhalten wurde, als nach längerem Schluss. Ebenso lassen sich Einwendungen gegen die vom Verf. ausgeführte Berechnung des kapillaren Gegendruckes gegen die Blasenbildung erheben. Der vom Verf. benutzte Radius der aufsteigenden Blase wäre richtig, wenn die Blase in dieser Grösse plötzlich entstände; ist sie aber vorher kleiner gewesen und bis zur Ablösung gewachsen, so hat der Inhalt jedenfalls vorher unter höherem Druck gestanden. Unter diesen Vorbehalten sei mitgeteilt, dass der Verf. als wahrscheinlichsten Wert für die zur Wasserzersetzung erforderliche elektromotorische Kraft bei einer Atmosphäre Knallgasdruck 0·745 *V* findet. Bei 25 mm Druck hat er schon bei 0·64 *V* Zersetzung beobachtet. Im übrigen stimmen die Versuche, wie der Verf. hervorhebt, mit der Theorie schlecht überein, indem die erwartete Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Druck nur dem Sinne, aber nicht der Grösse nach beobachtet wurde. Nimmt man den obigen Wert (der weit unter dem von Helmholtz bestimmten 1·6 bis 1·7 *V* liegt) an, so ergiebt sich gemäss der Theorie von Helmholtz, dass der dissociierte Bruchteil in Wasser (d. h. in der angewandten etwa 20-prozentigen Schwefelsäure) $q = 2{\cdot}27 \times 10^{-20}$ gcm^{-3} und der osmotische Druck des Knallgases, das sich durch Dissociation bildet, $p = p_a \cdot 4{\cdot}2 \times 10^{-18}$ ist. Es ist zu betonen, dass es sich hier um gewöhnliche, nicht elektrolytische Dissociation handelt. *W. O.*

---

107. Über elektrische Oscillationen in einer leitenden und polarisationsfähigen Kugel. Ein Beitrag zur Theorie der Spektra einfachster Beschaffenheit von F. Kolacek (Wied. Ann. **58**, 271—310. 1896). Es wird untersucht, inwieweit sich die Vorgänge auf einer leitenden und polarisationsfähigen Kugel, die in einem dielektrisch polarisierbaren „Äther" eingebettet liegt, bezüglich der Periode der darauf ablaufenden Schwingungen mit den Thatsachen der Spektralanalyse in Übereinstimmung bringen lassen, wenn man annimmt, dass auf den Molekeln ähnliche Vorgänge stattfinden. Das Ergebnis der sehr ausgedehnten Rechnungen ist, dass sich die durch die erweiterte Balmersche Formel $N = A - Bn^{-2} - Cn^{-4}$ gegebenen Serien auch hier einstellen. „Es lässt sich nachweisen, dass wenigstens zwei Serien von Doppellinien vorhanden sein müssen, deren Schwingungen in einem bestimmten Gebiete genau den oben besprochenen Charakter besitzen. In einem gewissen Gebiete sind in einer Serie die Schwingungsdifferenzen nahezu konstant, während sich an anderen Orten der Kurve Stellen angeben lassen, wo die Schwingungsdifferenz schnell abnimmt." *W. O.*

---

108. Die Härteskala in absolutem Masse von F. Auerbach (Wied. Ann. **58**, 357—380. 1896). Im Anschluss an die exakte Definition der Härte von Hertz (Werke **1**, 174) und die darauf begründete Methode des Verf. (Wied. Ann. **43**, 61. 1891) der Härtebestimmung für durchsichtige Körper sind Messungen ausgeführt worden, um die Stoffe der von den Mineralogen allgemein benutzten Mohsschen Härteskala in absolutem Masse auszudrücken. Dabei erwies sich der Abstand der verschiedenen Glieder der Skala als sehr verschieden, so dass der Verf. noch einige Stoffe, und zwar Gläser aus den Schottschen Schmelzereien eingeschaltet hat. Seine Ergebnisse sind:

1.	Talk	(ungef.) 5	5.	Apatit	237
	Gips	14	6.	Adular	253
2.	Steinsalz	20		Borosilkatcrown	274
3	Kalkspat	92	7.	Quarz	308
4.	Flussspat	110	8.	Topas	525
	Schwerstes Silikatflint	170	9.	Korund	1150
	Leichtes Flint	210	10.	Diamant	?

W. O.

---

109. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Christiansen über den Ursprung der Berührungselektricität von K. Wesendonck (Wied. Ann. 58, 411—414. 1896). Es wird hervorgehoben, dass nach den Anschauungen der Kontakttheorie die fraglichen Versuche keinen Aufschluss über einzelne Potentialdifferenzen geben, sondern wie gewöhnlich eine Summe mehrerer Kontaktspannungen darstellen, die nicht zerlegt werden kann. *W. O.*

---

110. Erzielung niedrigster Temperaturen. Gasverflüssigung von C. Linde (Wied. Ann. **57**, 328—332, 1896). Wegen der experimentellen Wichtigkeit der Mitteilung, zufolge welcher tiefe Temperaturen künftig bequem zugänglich sein werden, soll die kurze Mitteilung vollständig wiedergegeben werden:

„Für die Erzielung sehr niedriger Temperaturen, wie sie zur Verflüssigung schwer koërzibler Gase nötig sind, ist bisher davon ausgegangen worden, dass zunächst solche Gase komprimiert und kondensiert wurden, deren kritische Temperatur mit gewöhnlichen Mitteln erreichbar war. Indem man dieselben alsdann unter niedrigem Drucke verdampfen liess, gewann man diejenige Temperatur, bei welcher ein flüchtigeres Gas demselben Prozesse unterworfen werden konnte und stieg auf diesem Wege stufenweise zu der gewünschten bezw. erreichbaren Temperatur hinab. Den letzten Teil der Abkühlung führten verschiedene Experimentatoren so aus, dass sie das zu verflüssigende Gas stark komprimierten und alsdann ausströmen liessen, wobei sich vorübergehend Nebelbildungen bezw. Flüssigkeitsstrahlen zeigten.

In dem nachstehend beschriebenen Apparate wird unter Beseitigung der vorausgehenden Hilfsprozesse zur Verflüssigung eines Gases ausschliesslich die Abkühlung benutzt, welche beim Ausströmen desselben Gases (dauernd infolge innerer Arbeitsleistung) stattfindet. Da aber bei einmaligem Ausströmen nur eine relativ geringe und zur Verflüssigung schwer koërzibler Gase selbst bei Anwendung sehr grosser Druckdifferenzen nicht ausreichende Temperaturerniedrigung gewonnen werden kann, so werden die Wirkungen beliebig vieler Ausströmungen in der Weise vereinigt, dass jede vorhergehende zur Vorkühlung des Gases vor der nachfolgenden geht.

Das durch einen Kompressor (vergl. Figur 1) vom Drucke p_1 auf den Druck p_2 und mittels eines „Kühlers“ (z. B. durch Brunnenwasser) auf die Temperatur t_1 gebrachte Gas durchläuft das innere Rohr eines Gegenstromapparates und strömt alsdann durch die Mündung eines Drosselventiles aus, wobei es sich um einen gewissen Betrag $(t_2 - t_3)$ abkühlt. Mit der Temperatur t_3 wird es nun in dem ringförmigen, durch die beiden Rohre des Gegenstromapparates gebildeten Zwischenraume dem komprimierten Gase entgegengeführt und überträgt auf dasselbe die erlangte Temperaturerniedrigung, so dass fortdauernd die beiden Temperaturen t_2

und t_3 sinken, bis Beharrungszustand eintritt — sei es durch eine kompensierende Wärmezufuhr von aussen, sei es durch innen freiwerdende Wärme (bei der Verflüssigung). Das Gas kehrt, nachdem es den Rücklauf durch den Gegenstromapparat vollendet hat, mit dem Drucke p_1 und einer Temperatur t_5 zum Kompressor zurück, welche der Temperatur t_1 um so näher liegt, je vollkommener der Gegenstromapparat den Wärmeaustausch vollzieht.

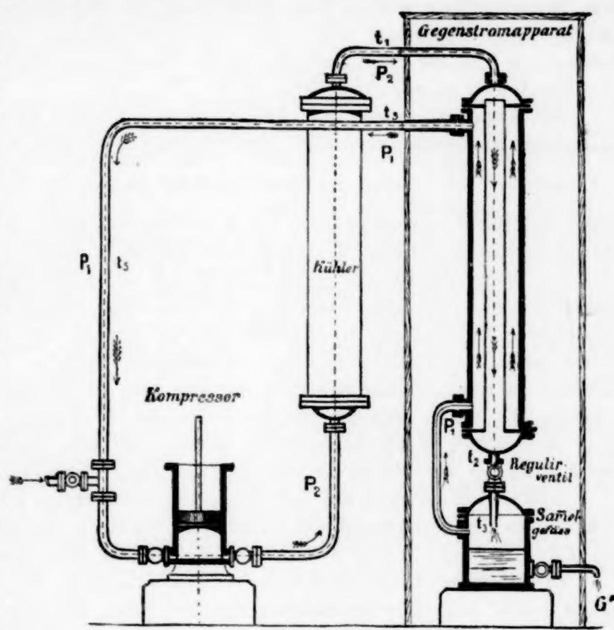


Fig. 1.

Mit einem derartigen — in grossen Dimensionen ausgeführten — Apparate ist[1] zunächst atmosphärische Luft verflüssigt worden.

Fig. 2 stellt den Verlauf der Temperaturänderungen der Luft während eines Versuches dar, bei welchem der Druck p_2 ungefähr 65 Atm., der Druck p_1 ungefähr 22 Atmosph. betrug. Der Kompressor transportierte ungefähr 20 cbm Luft vom Drucke p_1 pro Stunde. Der Gegenstromapparat besteht aus 2 je 100 m langen, spiralförmig aufgewundenen Röhren von 3 cm bezw. 6 cm lichtem Durchmesser, deren Gänge mittels roher Schafwolle gegeneinander und nach aussen hin sorgfältig isoliert sind.

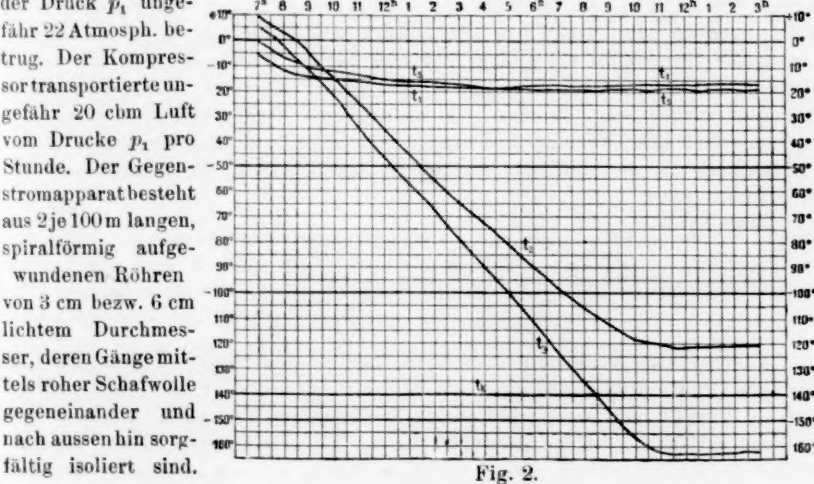


Fig. 2.

[1]) In der Versuchsstation der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in München.

Das Gewicht des Gegenstromapparates mit dem daran anschliessenden „Sammelgefässe" für die verflüssigte Luft und mit Zubehör betrug ungefähr 1300 kg. In dem Sammelgefässe wurden nach Erreichung des Beharrungszustandes stündlich mehrere Liter Flüssigkeit gewonnen. Der Sauerstoffgehalt dieser Flüssigkeit (von welcher ein Teil bei der Verminderung des Druckes von 22 auf 1 Atm. verdampft war) ergab sich zu ungefähr 70%.

Die Angaben, welche von Thomson und Joule[1] für die Abkühlung ausströmender atmosphärischer Luft gemacht wurden, wonach dieselbe beträgt:

$$\delta = 0{\cdot}276\,(p_2 - p_1)\left(\frac{273}{T}\right)^2,$$

finden sich durch die vorliegenden Versuche innerhalb weiter Grenzen bestätigt, insbesondere bezüglich der Abhängigkeit der Abkühlung δ von der Ausflusstemperatur T.

Der thermodynamische Wirkungsgrad des vorbeschriebenen Arbeitsprozesses erscheint nicht ungünstig, wenn man berücksichtigt, dass die kalorische Leistung (produzierte Kältemenge) Q der Differenz der Drucke $(p_2 - p_1)$ proportional ist — wenigstens innerhalb der bisher beobachteten Grenzen — dass dagegen der Aufwand an mechanischer Arbeit L nur von dem Verhältnisse $p_2 : p_1$ der Drucke abhängt. Es lassen sich die Drucke demgemäss so wählen, dass das Verhältnis $Q : L$ demjenigen Werte nahekommt, welcher bei sehr niedrigen Temperaturen (für Entziehung der Wärme Q) dem Carnotschen Prozesse entspricht.

Schliesslich sei noch auf bestimmte Schlussfolgerungen hingewiesen, welche sich für die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme c_p der Luft aus den Angaben von Thomson und Joule über die Abkühlung von ausströmender Luft ergeben.

Die vorstehend beschriebenen Versuche lieferten für Ausflusstemperaturen bis zu —125° volle Übereinstimmung mit dem Satze, dass die Abkühlung für eine gegebene Druckdifferenz dem Quadrate der absoluten Ausflusstemperatur umgekehrt proportional sei. Denkt man sich nun in oben beschriebenem Apparate unter Ausschluss jeder sonstigen Energieveränderung dem abwärtsgehenden Luftstrome vom Drucke p_2 die Wärmemenge W entzogen, so dass seine Temperatur von t_1 auf t_2 gebracht wird, denkt man sich alsdann beim Durchgang durch das Drosselventil denselben weiter auf t_3 abgekühlt und bei der Rückkehr durch den Gegenstromapparat dieselbe Wärmemenge W ihm wieder zugeführt, welche ihm soeben entzogen worden war, so muss die resultierende Temperatur t_4 dieselbe sein, welche sich ergäbe, wenn der Luftstrom direkt (ohne Durchgang durch den Wärmeaustauscher) mit der Ausflusstemperatur t_1 vom Drucke p_2 durch Ausströmen auf p_1 gesunken wäre.

Man hat also

$$W = c_p'\,(t_1 - t_2) = c_p\,(t_4 - t_3).$$

Nach Thomson und Joule ist aber annähernd

$$\frac{t_1 - t_4}{t_2 - t_3} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2.$$

Hieraus folgt mit aller Bestimmtheit, dass die spezifische Wärme c_p der Luft mit dem Drucke wächst und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Für die Verhältnisse, wie sie bei den vorbeschriebenen Versuchen im Beharrungszustande bestanden, ist der Mittelwert von c_p bei dem höheren Drucke um mindestens ein Fünftel grösser, als der Mittelwert von c_p bei dem niedrigeren Drucke."

[1] Phil. Trans. Roy. Soc. p. 579 (1862).

111. Messungen über die Absorption von elektrischen Schwingungen in Elektrolyten von P. Zeeman (Comm. Lab. Phys. Leiden Nr. 22. 16 S. 1895. — Versl. Kon. Ak. Amsterdam, 26. Okt. u. 30. Nov. 1895, S. 148—152 u. 188—192). Bei gegebener Frequenz und gegebenem logarithmischen Dekrement einer elektrischen Schwingung hängt ihre Absorption in einem gegebenen Leiter (z. B. Elektrolyt) von dessen spezifischer induktiver Kapazität und Leitfähigkeit ab; ist die zweite einigermassen erheblich, so kann der Einfluss der ersten zum Verschwinden gebracht werden. Der Verf. beschreibt eine Versuchsanordnung aus einem Blondlotschen Oscillator und einem Doppeldraht, der durch das Gefäss mit der zu untersuchenden Flüssigkeit hindurch ging; die Energie der Schwingung in letzterer wurde durch zwei sehr kleine Kondensatoren (6 Windungen sehr feinen Drahtes) gemessen, die längs des Doppeldrahtes, ihn umfassend, verschoben werden konnten und mit dem Bolometer verbunden waren. Die Verhältnisse waren so gewählt, dass im Elektrolyt die Schwingung vollständig gedämpft wird und keine Energie hinaustritt; dann nimmt sie die Gestalt einer Exponentialkurve an. Der Versuch bestätigte dies mit guter Annäherung. Es wurde gefunden, dass für eine Salzlösung mit der Leitfähigkeit 3200×10^{-10} die Schwingung durch eine Schicht von 5·7 cm Dicke auf $^1/e$ gedämpft wurde.

In der zweiten Mitteilung wird über die erfolgte Beseitigung einiger noch übrig gebliebener Störungen berichtet und die Frage entschieden, ob zwei elektrolytische Leiter von verschiedener Beschaffenheit, aber gleicher Leitfähigkeit, sich gegen die elektrischen Schwingungen gleich verhalten. Der Versuch wurde mit Kochsalz und Kupfersulfat ausgeführt und beantwortete die Frage bejahend; beide Lösungen zeigten völlig gleiche Wirkung. Die Kurve wich ein wenig, doch nicht bedeutend, von der Exponentialkurve ab.

Während also Lösungen gleicher Leitfähigkeit elektrische Schwingungen von gleicher Periode in gleicher Weise absorbieren[1]), findet dies mit dem Licht bekanntlich nicht statt. Vielmehr wird Licht durch äquivalente Lösungen desselben farbigen Ions gleich stark absorbiert, solche haben aber, wie der Verf. betont, total verschiedene Leitfähigkeit. Indessen ist zu bemerken, dass das in Frage kommende Ion thatsächlich doch die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit hat, und dass jene Verschiedenheiten nur vom anderen Ion herrühren, das sich an der Absorption nicht beteiligt. Doch lässt sich allerdings optisch nicht ein Ion für ein anderes gleich schnelles substituieren, was für elektrische Schwingungen möglich ist. *W. O.*

---

112. Anomale elektrische Dispersion von Flüssigkeiten von P. Drude (Abh. sächs. Ges. d. Wiss. **23**, 1896. — Ausz. Wied. Ann. **58**, 1—20. 1896). Im allgemeinen hängt die Dämpfung einer elektrischen Schwingung in einer Flüssigkeit wesentlich von ihrer Leitfähigkeit ab (Referat 111); im Gegensatz dazu fand der Verf., dass sehr schlecht leitendes Glycerin kurze elektrische Wellen von 70 cm in Luft ebenso stark dämpft, wie eine etwa 6000 mal besser leitende Kupfersulfatlösung. Solche Anomalien fanden sich hauptsächlich bei Flüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstante stark vom Quadrat des optischen Brechungskoëffi-

[1]) Ein Versuch mit einem Ion von möglichst abweichender Geschwindigkeit, also am besten mit einer Säure, wäre von Interesse. Ref.

zienten abweicht. Solchen Flüssigkeiten kommt gleichzeitig anomale Dispersion zu, d. h. der Brechungskoëffizient nimmt mit wachsender Schwingungszahl ab statt zu, wie sich aus Versuchen mit einem zweiten Erreger von anderer Schwingungsdauer ergab. Ausser am Glycerin wurde die Erscheinung an Äthyl-, Amylalkohol und Essigsäure beobachtet; Anilin zeigte zwar anomale (d. h. für die Leitfähigkeit viel zu grosse) Absorption, aber keine anomale Dispersion. Wasser, Methylalkohol und Benzol haben innerhalb des untersuchten Gebietes ($N = 150$ bis 400×10^6) keine anomale Dispersion und Absorption. An die erhaltenen Ergebnisse knüpft der Verf. Spekulationen bezüglich der „Eigenschwingungen der Moleküle", auf die verwiesen werden muss, zumal der Verf. selbst eine ausgedehntere experimentelle Unterlage zu ihrer Sicherung für notwendig hält. *W. O.*

---

113. Über die Polarisation bei Wechselstrom von M. Wien (Wied. Ann. 58, 37—72. 1896). Die Annahme, dass eine Flüssigkeitszelle mit Elektroden sich gegen Sinusschwingungen so verhält, wie ihr Widerstand plus einer Kapazität, ist nicht streng richtig, sondern es tritt zu dem wahren Widerstand noch ein Glied hinzu, welches kein Übergangswiderstand im gewöhnlichen Sinne ist, sondern eine Begleiterscheinung der Polarisation. Dieser scheinbare Widerstand nimmt etwas mit der Stromdichte zu, gleichzeitig mit der Polarisationskapazität, und kann bei kleinem wahren Widerstande und geeigneten Elektroden das vielfache des wahren betragen. Der scheinbare Widerstand ist proportional der Schwingungsdauer und hängt bei gleichem Metall von der augenblicklichen Oberflächenbeschaffenheit ab; oxydierbare Metalle zeigen ihn grösser als edle. Für die Polarisationskapazität wurden meist sehr veränderliche Werte erhalten, nur Quecksilber in mit Kalomel gesättigten Lösungen zeigte sich konstant, der Theorie entsprechend. Platinierte Elektroden besitzen, wie bekannt, eine sehr hohe Kapazität.

Die Erklärung der Erscheinung betont der Verf., dass der scheinbare Widerstand der Ausdruck für einen Energieverlust der hineingesandten Ströme ist. Dieser braucht nicht eine Folge von Jouleschem Widerstand zu sein, sondern kann ebenso von „freiwilliger Depolarisation" herrühren; die Beobachtung, dass der scheinbare Widerstand mit abnehmender Schwingungszahl zunimmt, spricht für die letztere Auffassung, doch lässt der Verf. die Frage offen.

Für die Frage der Messung der Leitfähigkeit nach der Methode von Kohlrausch ergiebt sich unter mittleren Verhältnissen der scheinbare Widerstand zu 0·03—0·05 Ohm bei 100 Schwingungen, also für absolute Widerstände über 30 Ohm zu vernachlässigen. Dies gilt für Messungen mit dem Dynamometer; bei solchen mit dem Induktorium und Telephon, wo wesentlich auf hohe Töne eingestellt wird, verschwindet der Fehler völlig.

Auch auf die Messung der Dielektrizitätskonstanten mit Wechselstrom hat diese Fehlerquelle einen Einfluss, und zwar erhält man eine zu grosse Konstante. Der Fehler nimmt ab mit steigenden Werten der Schwingungszahl, der dielektrischen und Polarisationskapazität, des spezifischen Widerstandes und der Dicke der Schicht. Berechnet wird ein Fehler von einem Prozent bei dem Apparat von Nernst für Flüssigkeiten von etwa 10^{-9} Leitfähigkeit, welche also in dieser Beziehung die Grenze der Brauchbarkeit geben. Für die elektrometrische Methode liegen die Verhältnisse sehr viel günstiger.

Die den vorliegenden Ergebnissen zu Grunde liegenden Messungen wurden

mit der Wheatstoneschen Brücke und dem optischen Telephon ausgeführt; im Zweige 1 befand sich die Flüssigkeitszelle und eine veränderliche Selbstinduktion, in 2 ein Rheostat, 3 und 4 wurden vom Brückendraht gebildet. War der Schleifkontakt auf den Ausschlag Null gebracht, so konnte der effektive (wahre plus scheinbare) Widerstand in 1 wie gewöhnlich aus den bekannten Widerständen der drei anderen Zweige berechnet werden, und die Kapazität ergab sich aus $C = \frac{1}{n^2 p}$, wo n die Schwingungszahl des benutzten Saitenunterbrechers und p die Selbstinduktion ist. *W. O.*

---

114. **Beiträge zur Kenntnis der Fluoreszenz** von G. C. Schmidt (Wied. Ann. **58**, 103—130. 1896). Es wurden Anilinfarbstoffe (Modebraun, Fuchsin, Triäthylrosanilin, Trimethylrosanilin, Gentianaviolett und -blau, Magdalarot, Methylenblau, Alkaliblau, Bismarckbraun, Chrysalinin, Auramin, Saffranin, Dichlortetrajodfluoresceïn, Echtblau, Äthylorange, Marineblau, Malachitgrün, Jodgrün, Vesuvin, Pikrinsäure, Aurantin, Pikraminsäure, Kongorot) als feste Lösungen in organischen Stoffen (Hippur-, Anilotinsäure, Schwefelharnstoff, Chininbisulfat, Zucker, Gelatine, Eiweiss, Veratrin-, Protokatechu-, Benzoë-, *o*- und *p*-Nitrobenzoësäure, Bernstein-, Mekon-, Maleïn-, Phtalsäure, Wolle und Papaverin) auf Phosphoreszenz untersucht. Von den Lösungsmitteln phosphoreszieren die erstgenannten bis Gelatine nicht. Das Ergebnis war, dass in sehr vielen Fällen Phosphoreszenz eintrat, so dass der Verf. den allgemeinen Satz ausspricht: Alle Körper vermögen zu fluoreszieren, falls man sie nur in das geeignete Lösungsmittel einbettet. Die Farbe des Fluoreszenzlichtes hängt meist nicht viel vom Lösungsmittel ab, in einzelnen Fällen ist aber eine grosse Abhängigkeit da. Meist besteht das Licht aus einem Bande von mässiger, zuweilen von sehr grosser Breite. Die Farbe hängt ausserdem von der Geschwindigkeit der Drehung des Phosphoroskops ab. Die Intensität ist nur wenig von der Konzentration abhängig. Fluoreszenz tritt nur bei (festen) Lösungen auf, adsorbierte Farbstoffe fluoreszieren selten.

Bezüglich der Frage, warum bestimmte Lösungsmittel Fluoreszenz bedingen, schaltet der Verf. zunächst einige naheliegende Vermutungen als mit den Versuchsergebnissen im Widerspruch stehend aus und wendet sich zur Prüfung einer von Lommel (Pogg. Ann. **159**, 520 und Wied. Ann. **3**, 113) aufgestellten Theorie, nach welcher die Fluoreszenz durch Resonanz- und Differenzschwingungen zu stande kommt. Die Versuche stimmen nicht mit der Theorie, und der Verf. vermutet, dass die der Theorie zu grunde liegenden akustischen Analogien nicht zutreffend sind. Doch erwartet er von der Verwendung des von Lommel eingeführten Gedankens der Dämpfung der schwingenden Molekeln noch weitere günstige Ergebnisse. *W. O.*

---

115. **Tafeln zur Reduktion der Ablesungen an Quecksilberthermometern aus französischem Hartglas und den Jenaer Gläsern 16^{III} und 59^{III} auf die Wasserstoffskala** von K. Scheel (Wied. Ann. **58**, 168—170. 1896). Auf Grund der Arbeiten der Reichsanstalt hat der Verf. Formeln und Tabellen zur Reduktion der Thermometer berechnet. Die letzteren sind nachstehend gegeben, die Einheit ist 0·0001° und die Korrekturen sind den Thermometerablesungen hinzuzufügen.

Französisches Hartglas.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10°	—0	—61	—119	—176	—231	—283	—333	—381	—427	—472
20	—515	—556	—595	—632	—668	—702	—734	—764	—793	—820
30	—846	—870	—892	—913	—933	—951	—968	—984	—998	—1011
40	—1023	—1033	—1042	—1050	—1057	—1063	—1067	—1070	—1072	—1074
50	—1075	—1074	—1072	—1069	—1066[1]	—1062	—1057	—1051	—1044	—1036
60	—1027	—1018	—1008	—997	—985	—973	—960	—947	—933	—918
70	—903	—887	—870	—853	—836	—818	—800	—781	—762	—742
80	—502	—479	—455	—431	—406	—382	—358	—333	—308	—282
90	—257	—232	—207	—181	—156	—130	—105	—78	—52	—26

Jenaer Glas 16^{III}.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0°	—0	—66	—130	—191	—250	—307	—362	—415	—466	—515
10	—562	—607	—650	—691	—730	—767	—803	—837	—869	—900
20	—929	—956	—981	—1005	—1028	—1049	—1068	—1086	—1103	—1118
30	—1132	—1144	—1155	—1165	—1173	—1180	—1186	—1191	—1195	—1198
40	—1199	—1199	—1198	—1197	—1194	—1190	—1185	—1179	—1173	—1165
40	—1156	—1147	—1137	—1126	—1114	—1101	—1088	—1074	—1059	—1043
60	—1027	—1010	—992	—974	—955	—936	—916	—898	—875	—853
70	—831	—808	—785	—761	—737	—713	—688	—663	—637	—611
80	—585	—558	—531	—504	—476	—448	—420	—391	—362	—333
90	—304	—275	—245	—215	—185	—155	—124	—93	—62	—31

Jenaer Glas 59^{III}.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0°	—0	—30	—59	—86	—112	—137	—160	—181	—201	—220
10	—238	—255	—270	—284	—297	—309	—320	—330	—339	—347
20	—354	—359	—364	—369	—372	—374	—376	—377	—378	—378
30	—377	—375	—373	—370	—366	—362	—358	—353	—348	—342
40	—336	—330	—323	—316	—308	—300	—292	—284	—275	—267
50	—258	—249	—240	—230	—221	—212	—202	—193	—183	—174
60	—164	—154	—145	—136	—127	—118	—109	—101	—92	—84
70	—76	—68	—60	—53	—46	—39	—32	—26	—20	—15
80	—10	—5	—1	+3	+7	+10	+13	+15	+17	+18
90	+19	+20	+20	+19	+18	+16	+14	+11	+8	+4

W. O.

---

116. Polarisierte Fluoreszenz; ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper von L. Sohncke (Wied. Ann. **58**, 417—454. 1896). Im Anschluss an vereinzelte Versuche von Grailich, Lommel und Maskelyne hat der Verf. die Thatsache studiert, dass fluoreszierende Krystalle, welche nicht dem regulären System angehören, das Fluoreszenzlicht stets in einem mehr oder weniger polarisierten Zustande ausstrahlen. Um die eigentliche Fluoreszenz von dem durch Trübung des Mittels verursachten zerstreuten Licht zu unterscheiden, das gleichfalls polarisiert ist, wendet der Verf. violettes Licht zur Bestrahlung an; unter diesen Bedingungen erscheint kein sichtbares zerstreutes Licht. Auf diese Weise

[1]) Hier steht durch einen Druckfehler 1096 im Original.

wurde zunächst nachgewiesen, dass Fluoreszenzlicht regulärer Krystalle stets unpolarisiert ist; von doppelbrechenden wird dagegen immer polarisiertes Fluoreszenzlicht ausgesendet. „Die polarisierte Fluoreszenz ist eine allgemeine Eigenschaft aller doppelbrechenden fluoreszenzfähigen Krystalle.“

Was die Beschreibung der an verschiedenen Krystallen beobachteten Erscheinungen anlangt, so muss auf das Original verwiesen werden. Der Verf. will sie anwenden, um über die Richtung der von der kinetischen Hypothese anzunehmenden Schwingungen der Krystallmolekeln Aufschluss zu erhalten, wozu indessen noch photometrische Messungen (die noch ausstehen) erforderlich sind, sowie die Ermittelung der Phasenunterschiede, „zu welcher jedoch erst ein Weg gefunden werden müsste“.

Diese Anwendung erscheint dem Ref., abgesehen von allgemeineren Bedenken, auch schon vom Standpunkt des Verf. zweifelhaft. Denn wie dieser selbst betont (S. 421), und wie durch die Versuche von F. Wiedemann und von G. C. Schmidt (18, 529) wohl sicher festgestellt worden ist, geht die Fluoreszenz nicht von der Substanz des Krystalls, sondern von spurenhaften Beimischungen aus. Man würde also im Sinne der kinetischen Hypothese nur etwas über die Schwingungen jener Beimischungen erfahren, welche als durch die Hauptsubstanz in einer noch näher festzustellenden Weise beeinflusst anzunehmen sind. Auch dürften allgemeine Symmetriebetrachtungen in diesem Falle für die Voraussicht und „Erklärung“ der polarisierten Fluoreszenz mindestens ebenso viel, wenn nicht mehr, leisten, als die kinetische Hypothese. — Es kann vielleicht auch an dieser Stelle an den Versuch von Kirchhoff erinnert werden, nach welchem eine glühende Turmalinplatte polarisiertes Licht aussendet. *W. O.*

---

117. Messung des Brechungskoëffizienten von glühendem Platin von P. Zeeman (Comm. Lab. Phys. Leiden, Nr. 20; Amsterd. Ak. de Wet. Sept. 1895, 116—119). Mit Hilfe eines Babinetschen Kompensators wurden die optischen Konstanten von galvanisch geheiztem Platin bestimmt; es ergab sich bis 800° keine messbare Änderung, während sie sehr gross hätte sein müssen, wenn der von Kundt (3, 367) angegebene Temperaturkoëffizient des Brechungsvermögens richtig wäre. *W. O.*

---

118. Über die Brechungsindices der Metalle bei verschiedenen Temperaturen von A. Pflüger (Wied. Ann. 58, 493—499. 1896). Aus den Beobachtungen von Kundt über den Temperaturkoëffizienten der Lichtbrechung bei Metallen schien hervorzugehen (3, 367), dass der Zahlenwert dieses Einflusses mit dem der Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit zusammenfällt, wie auch aus theoretischen Gründen vermutet worden war. Der Verf. hat die Messungen auf Kundts Veranlassung nach einer etwas verbesserten Methode zu wiederholen unternommen und dabei festgestellt, dass ein Temperatureinfluss von jener Grösse bestimmt nicht vorhanden ist; derselbe ist vielmehr so klein, dass er sich nicht sicher von den Beobachtungsfehlern trennen lässt.

Die Ursache jenes Irrtums vermutet der Verf. in langsamen Änderungen der gegenseitigen Stellung der Apparatteile, die auch nach dem scheinbaren Ausgleich der Temperaturen noch lange fortdauert. *W. O.*

---

119. Über Widerstandsmessungen von Elektrolyten mit Wechselströmen durch das Dynamometer von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **58**, 514—516. 1896). Der Verf. wendet sich gegen einige Bemerkungen von M. Wien (Referat 113) und hebt hervor, dass bei seinen Messungen der von diesem beobachtete Übergangswiderstand nicht „einige Promille" betragen hat, sondern stets unter 1 Promille geblieben ist; auch wehrt er sich gegen die Anwendung des Wortes „Kohlrausch-sche Methode" auf den Fall einer Widerstandsmessung von 10 Ohm zwischen blanken Elektroden von 10 cm². Vielmehr gehe auch aus der Arbeit Wiens die Einwandsfreiheit seines Verfahrens hervor. Messungen von Fällen geringen Widerstandes zwischen blanken Elektroden zur Ermittelung der entsprechenden Fehler habe der Verf. (Kohlrausch) selbst (Wied. Ann. **49**, 241) angestellt. *W. O.*

---

120. Die Wirkung des Magnetismus auf die elektromotorische Kraft von A. H. Bucherer (Wied. Ann. **58**, 564—578. 1896). Nach einer Darstellung der älteren, in das Gebiet gehörenden Untersuchungen schildert der Verf. seine eigenen Versuche über den Gegenstand, deren Ergebnisse er folgendermassen zusammenfasst:

1. In neutralen Ferrosalzen entsteht durch Magnetisierung der einen von zwei sonst gleichen Eisenelektroden keine elektromotorische Kraft, welche 0·00001 V. erreichte.

2. Die durch Magnetisierung einer Kette, welche magnetische Substanzen als Elektroden enthält, erzeugten Kräfte sind durch Konzentrationsänderungen zu erklären, welche die magnetisierte Elektrode bei ihrer Auflösung erzeugt.

3. Die Richtung der durch die Magnetisierung einer Kette hervorgerufenen Ströme hängt bei Gegenwart von Ferrisalzen fast ausschliesslich von der Konzentration der letzteren an den beiden Elektroden ab.

4. Sind nur Ferrosalze zugegen, so ist die Richtung der durch Magnetisierung erzeugten Ströme von der Gesamtkonzentration der Eisensalze abhängig. *W. O.*

---

121. Zur Gasdiffusion von M. Töpler (Wied. Ann. **58**, 599—608. 1896). In leicht ersichtlicher Weise hat der Verf. das von A. Töpler (**20**, 135) ausgebildete Verfahren der Messung hydrostatischer Gasdrucke mit der Drucklibelle benutzt, um die Diffusionsvorgänge verschiedener Gase gegen atmosphärische Luft zu verfolgen, indem er die Libelle mit einem cylindrischen nach oben (bei leichteren Gasen nach unten) gerichteten, am Ende oben abgeschliffenen Rohr verband und zu bekannten Zeiten den vorhandenen Druck mass. Da es sich zunächst nur um die Demonstration der Methode handelte, so kann hier die Nachricht genügen, dass sich die Messungen gut ausführen liessen und mit der (angenäherten) Theorie genügende Übereinstimmung aufwiesen. *W. O.*

---

122. Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen von H. Goldschmidt und O. Girard (Ber. **29**, 1224—1242. 1896). Aus der Angabe von Shields (**12**, 167) über die Hydrolyse des Phenolnatriums wird unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses ermittelt, dass eine 0·465 — *n*-Lösung bei — 1·6° zu 0·73% hydrolytisch gespalten sein wird, was einer Gefrierpunktserniedrigung um 0·007° entspricht. Versuche, die unter Zufügung von Phenolen zur Natronlösung von

bekanntem Gehalt und bekannter Erniedrigung ausgeführt wurden, ergaben eine viel grössere Erniedrigung, als erwartet; in einzelnen Fällen wurde sogar für das gelöste Salz $i > 2$ gefunden, was theoretisch unmöglich ist (wenn nur elektrolytische Dissociation vorliegt). Eine genügende Erklärung dafür haben die Verff. nicht finden können; sie glauben aber, dass es sich um die von Abegg (**11**, 258 und **15**, 256) beobachtete gegenseitige Steigerung der Erniedrigung gemischter Stoffe handelt. Dies wird dadurch unterstützt, dass die stärkeren Lösungen auch stärkere Abweichungen gaben.

Versuche mit stärker saurem Phenolen, wie *o*-Nitrophenol, ergaben normale Werte, so dass die Abweichungen nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen sind. Auch gab *m*-Nitrophenol, das eine viel schwächere Säure ist und wegen Hydrolyse sich nicht scharf titrieren lässt, grössere Erniedrigungen.

Chinonoximnatrium zeigte auffallend kleine i-Werte, ebenso das Kaliumsalz; ebenso verhielt sich das Kaliumsalz des β-Naphtochinon-α-oxims. Noch geringer ist die elektrolytische Dissociation des Oxyazobenzols: i von 1·19—1·43; die Verff. bemerken mit Recht, dass eine Prüfung dieser Zahlen durch Leitfähigkeitsmessungen von Interesse wäre.

Wird zu Natronlösung eine schwache zweibasische Säure gesetzt, so steigt der Gefrierpunkt, weil an Stelle von je zwei OH' das zweiwertige Anion der Säure tritt, bis zur Bildung des sauren Salzes; hernach bleibt er konstant. Aus der Erhöhung kann man, wie die Verff. zeigen, in einfacher Weise die i-Werte berechnen. Die untersuchten Stoffe: Resorcin und Hydrochinon verhielten sich normal, Brenzkatechin zeigte starke Hydrolyse, entsprechend der „benachbarten" Stellung der Hydroxyle. Aus den Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Erniedrigungen lässt sich die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{\text{Mononatriumsalz} \times \text{freies Natron}}{\text{Binatriumsalz} \times \text{Wasser}} = K$$

berechnen; K ergab sich gleich 0·137, 0·126, 0·131; die Übereinstimmung ist, wie die Verf. bemerken, grösser als der Genauigkeit der Versuche entspricht. Um eine Anschauung von der Grössenordnung des Gleichgewichts zu geben, sei bemerkt, dass eine 0·1 Mol. Dinatriumsalz im Liter enthaltende Lösung bei —1° zu $^2/_3$ in freies Natron und das Monosalz gespalten ist.

Dinitroresorcin verhält sich wie Chinonoxim und lässt eine auffallend geringe Dissociation berechnen. Mononitrosoresorcin giebt zuerst eine etwas stärkere Erhöhung des Gefrierpunktes, als berechnet, und später sinkt dieser wieder; es verhält sich also zuerst wie ein Oxim und dann wie ein Phenol. Dies lässt schliessen, dass das Monosalz die Formel $C_6H_3O<^{OH}_{NONa}$ hat, und nicht $C_6H_3O<^{ONa}_{NOH}$.

Nitrosobenzolazoresorcin verhält sich wie eine ausgeprägte zweibasische Säure mit kleiner elektrolytischer Dissociation des Natriumsalzes. Das Benzolazonitrosoresorcin ist ebenso ausgeprägt eine einbasische Säure, ähnlich dem Chinonoxim. Der Unterschied in dem Verhalten dieser Isomeren beruht darauf, dass das erstere ein Para-, das zweite ein Orthooxyazokörper ist. *W. O.*

---

123. Über die Farbe der Alkohole, verglichen mit der Farbe des Wassers von W. Spring (Bull. Ac. Roy. Belg. (3) **31**, 246—256. 1896). Zwei Glasröhren von 26 m Länge wurden nebeneinander aufgestellt; die eine enthielt Wasser mit einigen Tausendsteln Quecksilberchlorid (um Vegetationen zu vermeiden), die an-

dere die Alkohole. Das durchfallende Licht wurde durch ein Spektroskop zerlegt. Die allgemeine Helligkeit wurde durch die Anzahl von Rauchgläsern bestimmt, die zur Auslöschung des durchfallenden Lichtes erforderlich waren. Methylalkohol ist grünlichblau, ebenso Äthylalkohol, der aber einen etwas wärmeren Ton hat; Amylalkohol ist grünlichgelb. Die reinblaue Farbe des Wassers erhält also beim Eintritt des Kohlenstoffs mehr und mehr einen gelben Ton. Die Farbe des Wassers in 22 m Länge ist gleichwertig einer Lösung von 16·32% Kupferchlorid von 0·314 m Länge, während Methylalkohol wie 0·012 m und Äthylalkohol wie 0·006 m derselben Lösung aussieht; Amylalkohol lässt sich nicht vergleichen.

Im Spektroskop ergiebt sich, dass mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Absorption vom Violett her vorschreitet, während das äusserste Rot bei allen ziemlich gleich stark verschluckt wird; der Verf. ist geneigt, die erste Wirkung dem zunehmenden Kohlenstoff, die letztere dem konstanten Hydroxyl zuzuschreiben. Hierfür spricht, dass Ligroïn, das über Natrium destilliert war (Siedep. von 60—100°) eine düstergelbe Farbe zeigte. Das Spektrum enthielt Grün, Gelb und etwas Rot.

W. O.

---

124. Über die Temperatur, bei welcher die Konvektionsströme die Undurchsichtigkeit einer Wassersäule von gegebener Länge hervorzubringen beginnen von W. Spring (Bull. Ac. roy. Belg. (3) **31,** 256—260. 1896). Nach einer Methode, welche manchen theoretischen Einwänden ausgesetzt ist, bestimmt der Verf. für eine Säule von 26 m den erforderlichen Temperaturunterschied auf 0·57°.

W. O.

---

125. Die Anwendung des Phenolphtaleïns für die Veranschaulichung der dissociierenden Wirkung des Wassers von H. C. Jones und Ch. A. Allen (Amer. chem. J. **18,** 337—381. 1896). Die von Menschutkin beobachtete Thatsache, dass Phenolphtaleïn durch Ammoniak in alkoholischer Lösung nicht gefärbt wird, führen die Verfasser sachgemäss auf den Rückgang der Dissociation zurück; die starken Basen, wie Kali, zeigen die Erscheinung nicht, sondern ihre alkoholischen Lösungen reagieren wie die wässerigen. Zusatz von viel Wasser zur ammoniakalischen Lösung lässt wieder die rote Farbe erscheinen. Die Erklärung wurde durch Messungen der Leitfähigkeit von wässerigen und alkoholischen Ammoniaklösungen unterstützt; es ergab sich, wenn eine wässerige Lösung stufenweise mit gleichem Volumen Alkohol verdünnt wurde, eine starke Abnahme der Leitfähigkeit. Bei Kali war die relative Abnahme noch viel stärker, die molekulare Leitfähigkeit blieb aber noch fast 20 mal grösser, als bei der entsprechenden Ammoniaklösung. (Es scheint, dass das Ammoniumsalz des Phenolphtaleïns in Alkohol besonders wenig dissociiert ist.) Zum Schluss empfehlen die Verff. den Versuch für Vorlesungen.

W. O.

---

126. Über die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfates von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chemie **12,** 261—271. 1896). In Bezug auf eine Abhandlung von R. Fresenius und E. Hintz (Zeitschr. f. analyt. Chemie **35,** 170. 1896) über den in der Überschrift genannten Gegenstand zeigt der Verf., dass die von diesen beschriebenen Erscheinungen meist unrichtig verstanden sind, und dass ihre Bestimmungsweise der Löslichkeit des fraglichen Salzes nicht zum Ziele führt. Die von ihnen beobachteten Löslichkeitsverhältnisse bei Gegenwart anderer Stoffe

bieten nichts eigentümliches dar, sondern sind von jenen nicht verstandene unmittelbare Konsequenzen der bekannten Gleichgewichtsgesetze. Der Verf. schliesst mit den Worten: „Auch bei der Bearbeitung relativ einfacher Probleme der analytischen und anorganischen Chemie ist es durchaus erforderlich, die Errungenschaften der modernen allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie zu berücksichtigen. Dass letzteres auch schon beim Laboratoriumsunterrichte der analytischen Chemie mit bestem Erfolge geschehen kann, kann der Schreiber dieses aus eigner Erfahrung bezeugen. Es dürfte dies der sicherste und wohl auch der einzige Weg sein, an Stelle von mechanischen und immer im Dunkeln tappenden Arbeitern selbständig denkende, zielbewusste Analytiker heranzubilden."

W. O.

---

127. **Die Leitfähigkeit des Yttriumsulfats** von H. C. Jones und Ch. R. Allen (Amer. Chem. Journ. **18**, 321—323. 1896). An reinem Material, das zu Atomgewichtsmessungen gedient hatte, wurden folgende Werte bei 25° beobachtet.

v	a_v
6·49	23·2
12·98	27·8
25·96	32·5
51·92	38·5
103·8	46·9*
207·7	54·0
415·4	66·6
831	78·8
1661	102·6
3323	123·8
6646	152·6
13290	192·9
26580	240·7
53170	333·3
106300	601·1

Die mit einem Stern bezeichnete Zahl heisst im Original 36·9, vermutlich infolge eines Druckfehlers. Bei den grossen Verdünnungen können die Zahlen nur als grobe Annäherungen gelten. Die Werte bedeuten äquivalente, nicht molekulare Leitfähigkeiten.

W. O.

---

128. **Über das Wiedererscheinen der Flüssigkeit bei der Umwandlungstemperatur** von F. W. Dwelshauvers-Dery (Bull. Ac. Belg. (3) **31**, 277—279. 1896; auch Bull. de l'inst. de physique de l'université de Liége, **2.** 1896). Von de Heen sind die Erscheinungen bei der Abkühlung einer Flüssigkeit, die über die kritische Temperatur erhitzt worden war, verschieden je nach der Zeit gefunden worden, während welcher die Überhitzung gedauert hat. Der Verf. hat ähnliche Verschiedenheiten gesehen, je nachdem die Überhitzung weniger oder mehr betragen hat. War sie nur gering, so bildet sich nur eine dünne Schicht einer milchigen Emulsion in der Mitte, wo die Trennungsfläche erscheint, und je höher die Temperatur gestiegen war, um so breiter wird diese Schicht. Doch war selbst nach einer Erhitzung auf 51° der Inhalt der Röhre nicht homogen geworden.

Der Verf. deutet seine Ergebnisse im Sinne der Theorie der gasogenen und liquidogenen Molekeln. Dem Ref. scheint eine andere Deutung näher zu liegen: dass nämlich die Kohlensäure nicht luftfrei gewesen ist. *W. O.*

---

129. Unmittelbare Bestimmung der Dichten in der Nähe der kritischen Temperatur von P. de Heen (Bull. Ac. Belg. (3) **31**, 147—150. 1896). Der Verf. hat einen Apparat konstruiert, den er Analyseur des kritischen Zustandes nennt. Er besteht aus einer in der Mitte durch einen Hahn getrennten Röhre mit Stopfbüchsen an beiden Enden. In diesen bewegen sich zwei massive Cylinder, die durch Zahnräder und eine Stange so miteinander gekuppelt sind, dass ihre Stellung gegen den Hahn beliebig verschoben werden kann, während die Entfernung ihrer Enden und somit der Gesamtraum in der Röhre unverändert bleibt. Durch zwei seitliche Schraubhähne wird es möglich, die Dichte der Gasfüllung des Apparates im oberen und unteren Teil vom mittleren Hahn gerechnet unmittelbar zu messen und diesen beiden Teilen jedes beliebige Verhältnis zu geben.

Mit diesem Apparat wurde gefunden, dass, wenn die beiden Teile gleich genommen waren und eine Kohlensäurefüllung bis etwas über die kritische Temperatur erwärmt wurde, aus dem oberen Teile 0·456, aus dem unteren 0·544 Kohlensäure erhalten wurden. Steigert man die Temperatur weiter, so wird der Unterschied zunehmend geringer, auch wenn man Diffusion vermeidet.

Der Verf. schliesst daraus, dass Temperatur und Druck nicht immer hinreichen, um die Dichte einer Flüssigkeit zu definieren.

Er hat übersehen, dass in seinem Apparat der Druck keineswegs überall gleich, sondern unten um den hydrostatischen Druck des gasförmig-flüssigen Inhaltes grösser ist, als oben. Da beim kritischen Punkt die Zusammendrückbarkeit der Stoffe unendlich gross und oberhalb desselben zunehmend geringer wird, so ist das Ergebnis seiner Beobachtung vorauszusehen gewesen. *W. O.*

---

130. Bestimmung der Dichte des Kohlendioxyds mit Hilfe des Analyseurs des kritischen Zustandes von P. de Heen (Bull. Ac. Belg. (3) **31**, 379—392. 1896). Mit Hilfe des im vorigen Referat erwähnten Apparates hat der Verf. die Dichte des Kohlendioxyds in der Nähe des kritischen Zustandes untersucht. Das Gesetz des „geraden Durchmessers" fand sich bestätigt. Beim kritischen Zustande und auch bei höheren Temperaturen wurden Dichteverschiedenheiten im oberen und unteren Teil gefunden. Der Verf. schliesst, dass zu gegebenen Werten von Druck und Temperatur unterhalb der kritischen verschiedene Dämpfe von verschiedener Dichte gehören können, ebenso in der Nähe des kritischen Zustandes die Flüssigkeit. Beim kritischen Zustande existieren zwei Grenzdichten, je nachdem der Meniskus unten oder oben erscheint bezw. verschwindet; diese Grenzwerte sind 0·298 und 0·640; die von Amagat und anderen angegebene kritische Dichte 0·464 erklärt der Verf. für fiktiv. Auch oberhalb der kritischen Temperatur bestehen Unterschiede, die erst gegen 60° verschwinden.

Der Verf. verwertet diese Beobachtungen im Sinne seiner bekannten Theorie. An anderer Stelle (Ref. 129) ist auf einen anderen Umstand hingewiesen worden, dessen Einfluss berücksichtigt werden muss, bevor weitere Schlüsse gezogen werden können. *W. O.*

---

131. Untersuchungen über die verschiedenen Arten der Kohle von H. Moissan. 1. Amorphe Kohle (Ann. chim. phys. (7) 8, 289—305. 1896). 2. Graphit (ib. 306—347. 1896). Auf möglichst verschiedene Weise wurde amorpher Kohlenstoff hergestellt. Es ergab sich, dass es nicht möglich ist, ihn bei niedrigeren Temperaturen wasserfrei zu erhalten: auch pflegt Wasserstoff in Gestalt hochmolekularer Kohlenwasserstoffe darin zu sein. Amorpher Kohlenstoff wird durch Oxydationsmittel (der Verf. wendet hauptsächlich Kaliumbichromat und Schwefelsäure an) schon bei 60° angegriffen, doch hängt die Temperatur dieses Angriffes, sowie die Temperatur, bei welcher er im Sauerstoff Feuer fängt, von der Stärke und Dauer einer vorangegangenen Erhitzung ab. So wurde gereinigter Russ bei 60° von der Bichromatmischung oxydiert und entzündete sich bei 371°. Nach 5 Minuten langem Erhitzen auf 910° war die erste Temperatur auf 90°, die andere auf 440° gestiegen; nach dreistündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur auf 95° und 476°, nach sechsstündigem auf 99° und 506°. Die Zustandsänderungen infolge hoher Temperatur treten somit nicht sofort ein, sondern stellen einen langsam verlaufenden Vorgang dar.

Kohle, die durch Verbrennen von Acetylen erhalten war, besass ähnliche Eigenschaften: Oxydationstemperatur 92°, Verbrennungstemperatur 375°. Man sieht aus diesen Zahlen, dass beide Temperaturen nicht parallel laufen; die eben erwähnte, 5 Minuten lang erhitzt gewesene Russkohle hatte eine niedrigere Oxydationstemperatur, 90°, dagegen eine höhere Verbrennungstemperatur, 440°. Es findet sich allerdings keine Andeutung darüber, in welchen Grenzen die angegebenen Temperaturen sicher bestimmt sind.

Kohle, die durch die Explosion von Acetylen erhalten worden war, zeigte die Reaktionstemperaturen 98° und 385°.

Eine Reihe anderer Prozesse: Schwefelsäure und Stärke, Eisenchlorid und Anthracen, Kohlenstofftetrajodid beim Erhitzen und Belichten, Wirkung schwacher elektrischer Ströme auf Kohlenjodür und -jodid geben unreine Kohle oder hoch molekulare Verbindungen. Ziemlich reine Kohle wurde durch die Wirkung des amorphen Bors auf Kohlendioxyd erhalten, doch war sie wegen der hohen Entstehungstemperatur bereits ziemlich stark polymerisiert.

Die Dichte des amorphen Kohlenstoffs liegt immer unter 2.

Bezüglich des Graphits bedient sich der Verf. als Unterscheidungsmittel der von Luzi (nicht Luzzi, wie der Verf. schreibt) entdeckten Eigenschaft, nach kurzem Behandeln mit Salpetersäure durch Erhitzen sich aufzublähen; Graphite, die dies nicht thun, werden als Graphitite von den eigentlichen Graphiten unterschieden. Beide Arten verwandeln sich beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salpetersäure langsamer oder schneller in die hellgelbe Graphitsäure von Brodie, die je nach der Natur des Ausgangsmaterials krystallinisch oder amorph erscheint.

Der Verf. beschreibt eine grosse Anzahl von irdischen Graphiten, solchen meteorischen Ursprunges und künstlichen. Diamant und amorphe Kohle gehen bei höchster Temperatur des elektrischen Ofens in Graphit über, letztere ohne ihre äussere Form zu ändern. Es sind Graphitite.

Aus gesättigten Lösungen von Kohlenstoff in Metallen kann man Graphit nicht nur durch Abkühlen, sondern auch durch Verdrängen mit Bor und Silicium erhalten; der letztere Versuch ist insbesondere mit Eisen ausgeführt worden.

Aus geschmolzenem, mit Kohlenstoff gesättigtem Platin erhält man einen Graphit, der ausserordentlich stark die Eigenschaft des Aufblähens zeigt. Bezüg-

lich der Ursache dieser letzteren Erscheinung vermutet der Verf., dass zwischen den krystallinischen Lamellen Spuren von amorpher Kohle befindlich sind, die von der Salpetersäure in Produkte übergeführt wird, die beim Erhitzen reichliche Gase ausgeben, welche das Aufblättern bewirken; möglicherweise handelt es sich auch um eine oberflächliche Bildung von Graphitsäure. Macht man den Versuch im geschlossenen Vakuum, so kann man Stickoxyde und etwas Kohlendioxyd nachweisen.

Auch beim Graphit nimmt die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation durch starkes Erhitzen zu. Der Verf. schliesst daraus, dass es mehrere Arten Graphit ähnlich wie bei der amorphen Kohle giebt. Es darf indessen noch gefragt werden, ob es sich nicht um solche Unterschiede von Reaktionsgeschwindigkeiten handelt, welche durch die mechanische Beschaffenheit (grössere oder geringe Zerteilung) des Materials bedingt sind. *W. O.*

---

132. Lösungswärme einiger Kohlenstoffverbindungen von C. L. Speyers (Journ. Amer. Chem. Soc. **18,** Nr. 2, Febr. 1896. 11 S.). Mit Hilfe eines gläsernen Kalorimeters von 375 ccm Inhalt wurden die Lösungswärmen folgender Stoffe gemessen.

	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Chloroform	Toluol
Harnstoff	—3628	—	—3612	—	—	—
Urethan	—3787	—4345	—4728	—6055	—4573	—6399
Chloralhydrat	—929	—	—1131	—	—5993	—7537
Succinimid	—4294	—	—5456	—	—	—
Acetamid	—1991	—	—3606	—	—	—
Mannit	—5262	—	—	—	—	—
Resorcin	—3960	—	+ 269·2	—	—	—
Benzamid	—	—	—4238	—	—	—
p-Toluidin	—	—	—3650	—	—3492	—4983
Acetanilid	—	—4477	—4212	—	—4442	—
Acenaphten	—	—6180	—5986	—6807	—4480	—4788
Naphtalin	—	—4233	—4861	—5681	—3852	—4267
Phenanthren	—	—	—4306	—	—	—3528
Zucker	—1318	—	—	—	—	—

Die Lösungen waren alle ziemlich verdünnt, so dass meist das Maximum der Lösungswärme praktisch erreicht sein wird. Allgemeine Schlüsse sind nicht gezogen. *W. O.*

---

133. Über drei verschiedene Spektren des Argons von J. M. Eder und E. Valenta (Wiener Sitzungsber. 104 (II) Dez. 1895. 7 S.). Ausser den von Crookes (**16,** 368) beschriebenen beiden Spektren, von denen die Verff. genaue Messungen, insbesondere im Ultraviolett, mitteilen, giebt es noch ein drittes, welches mit sehr starken Entladungen bei 2—20 mm Druck auftritt. „Bei 20 mm Druck strahlt unter diesen Umständen die Kapillare ein blendend weisses Licht aus, welches ein merkwürdiges, für die Spektralanalyse prinzipiell höchst wichtiges spektroskopisches Verhalten zeigt. Die scharfen Linien des Spektrums verbreitern sich grösstenteils sehr stark, zum kleineren Teile bleiben sie scharf. Viele der Linien bleiben da-

bei in völliger Koïnzidenz mit Linien des „blauen“ oder „roten“ Argonspektrums, aber ganze Gruppen von Linien zeigen eine Verschiebung gegen Rot (durchschnittlich um vielleicht $^1/_2$ bis 1 Angströmsche Einheit), obschon ihre Zusammengehörigkeit zu korrespondierenden scharfen Linien des „blauen“ Argonspektrums augenscheinlich vorliegt. Bei manchen Linien findet eine einseitige Verbreiterung statt, so dass durch dieses Phänomen die erwähnte Verschiebung für eine scheinbare gehalten werden könnte. Dagegen sind bei vielen Linien die Verschiebungen um vieles grösser als die Verbreiterung, so dass man gezwungen ist, eine wahre und wirkliche Verschiebung dieser Linien, resp. Änderung der Wellenlänge anzunehmen, welche durchaus nicht unbedeutend ist.“

Die Verff. versprechen für eine spätere Veröffentlichung das Belegmaterial in Gestalt der heliographierten Spektren, sowie eine eingehendere Untersuchung des in der That sehr bemerkenswerten Falles. *W. O.*

---

134. Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die Kapillarerhebung des Äthers zwischen dem kritischen Zustande und dem Siedepunkt des Äthylens von E. C. de Vries (Comm. Lab. Phys. Leiden Nr. 6, 7 S. 1893. Versl. Ak. Wetensch. Amsterdam, Febr. 1893). In eine unten ausgezogene und im oberen Teile verengte Röhre war eine dickwandige, sorgfältig gereinigte Kapillare axial eingeschlossen, worauf das Ganze sorgfältig zu einem Drittel mit reinem Äther gefüllt wurde. Die Kapillarerhebung h kann von -100^0 bis $+160^0$ durch die lineare Gleichung $h = 1 - 0{\cdot}004960\,t$ (bezogen auf h_0 beim Eispunkte $= 1$) dargestellt werden. Mit Hilfe der Messungen von Ramsay und Young über die Dichten des Äthers im flüssigen und dampfförmigen Zustande wurde die Oberflächenenergie berechnet; die Ergebnisse stimmten nicht mit der Formel von Eötvös überein.

W. O.

---

135. Messungen bezüglich der Kapillarerhebung kondensierter Gase von J. Verschaffeldt (Comm. Lab. Phys. Leiden Nr. 18. 12 S. 1895. — Versl. Kon. Akademie Amsterdam Juni 1895). Nach derselben Methode wie de Vries stellte der Verfasser Versuche mit flüssigem Kohlendioxyd und Stickoxydul an, die durch Destillation rein aus den käuflichen Gasen hergestellt worden waren. Die dazu benutzten Anordnungen, sowie die Einrichtung zur Konstanterhaltung der Temperatur müssen im Original nachgesehen werden.

Die beobachteten Steighöhen erwiesen sich linear mit der Temperatur abnehmend, und die verlängerte Gerade schneidet die Temperaturaxe beim kritischen Punkt: 31°1 für Kohlendioxyd und 36°1 für Stickoxydul. Bei niederen Temperaturen (siedendes Methylchlorid) wird die Kurve etwas konkav gegen die Temperaturaxe. Hier muss noch die Meniskus-Korrektion angebracht werden, welche unter der Voraussetzung elliptischer Meridiandurchschnitte der Oberflächen unter Messung der Meniskushöhe berechnet wurde. Die Oberflächenenergie σ wurde nach der Formel $\sigma = {}^1/_2\, g\, H(\varrho_v - \varrho_d)\, r_1$ berechnet, wo H die korrigierte kapillare Erhebung, ϱ_v und ϱ_d die Dichten von Flüssigkeit und Dampf, r_1 der innere Radius der Kapillare ist. Die erhaltenen Werte konnten durch Formeln von der Gestalt $\sigma = A\,(1 - m)^B$ dargestellt werden, wo A und B Konstanten sind, die von der Natur der Flüssigkeiten nicht abhängen:

Kohlenoxyd	$\log A = 1{\cdot}934$,	$B = 1{\cdot}311$
Stickoxydul	$\log A = 1{\cdot}945$,	$B = 1{\cdot}333$

(vergl. van der Waals **13**, 716. 1894). Für eine Reihe anderer Flüssigkeiten wurden die Konstanten wie folgt aus vorhandenen Daten berechnet:

Äther	$\log A = 1{\cdot}761$	$B = 1{\cdot}270$
Benzol	1·839	1·230
Äthylacetat	1·810	1·230
Chlorbenzol	1·827	1·214
Kohlentetrachlorid	1·811	1·228

B sollte theoretisch nach van der Waals 1·5 sein; dies trifft nicht zu, doch ergeben die an CO_2 und N_2O gemachten Messungen, die der kritischen Temperatur näher liegen, die besseren Werte.

Die molekulare Oberflächenenergie $\sigma_M = \sigma\,(M\varphi)^{2/3}$, wo M das Molekulargewicht und φ das spezifische Volum, nimmt nach Eötvös linear mit steigender Temperatur ab, und der Koëffizient ist für alle Stoffe derselbe; in der That ist er für CO_2 2·222, für N_2O 2·198 in guter Übereinstimmung.

Im Sinne von Ramsay und Shields sind beide Stoffe einfachen Molekulargewichts. Dies entspricht der Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände und des geraden Durchmessers der Dichten, welche Cailletet und Matthias für die beiden Gase nachgewiesen haben. *W. O.*

---

136. Über den Sitz der Potentialdifferenzen in Tropfelektroden und im Kapillarelektrometer von St. Meyer (Wien. Ak. Sitzungsber. (II) **105**, Jan. 1896. 22 S.). Dem Verf. ist die Aufgabe gestellt worden, die Richtigkeit der sogenannten chemischen Theorie des Kapillarelektrometers und der Tropfelektroden zu beweisen. Nach dieser Ansicht soll dort der grösste Potentialunterschied bestehen, wo der stärkste chemische Vorgang erfolgt; dabei werden insbesondere die unmittelbaren Vorgänge, wie z. B. die Auflösung der Metalle durch Salpetersäure als elektrisch wirksam angesehen. Nun ist es unabhängig von allen Ansichten über diese Fragen eine notwendige Folge des Faradayschen Gesetzes, dass die gewöhnlichen chemischen Reaktionen, wie die Wirkung der Säuren auf Metalle, die Fällung von Lösungen edlerer Metalle durch weniger edle u. dergl., soweit sie direkt verlaufen, nie die Quelle eines elektrischen Stromes werden können; für einen solchen ist vielmehr eine unumgängliche Bedingung, dass der chemische Vorgang in zwei räumlich getrennte Teilvorgänge zerlegt wird, welche gleichzeitig stattfinden und sich gegenseitig bedingen. Damit ist die erwähnte „Theorie", die ohnedies fast nur zu solchen Schlüssen geführt hat, die mit exakten Beobachtungen im Widerspruch stehen, von vornherein als unbrauchbar erledigt, und Versuche zu ihrer Rettung sind aussichtslos.

Die vom Verf. angeführten Experimente bringen nichts Neues. Zunächst zeigt er, dass eine ganz eingetauchte Quecksilber-Tropfelektrode ein geringeres Potential annimmt, als nach der Anordnung von Paschen (**6**, 369); dies ist lange bekannt. Wird Zink- oder Zinnamalgam zum Tropfen benutzt, so findet, wie gleichfalls bekannt, zwischen tropfendem und ruhendem Amalgam keine wesentliche Spannung statt, weil das System (für die in Betracht kommenden Ströme) nicht polarisierbar ist, ersteres also überhaupt keine Ladung annehmen kann. Damit steht (was der Verf. nicht bemerkt hat) in Übereinstimmung, dass

bei tropfendem Amalgam die verschiedenen Einstellungen der Elektrode keinen Einfluss auf deren Potential haben, während beim Quecksilber 0·2—0·3 V auftraten. Versuche unter Veränderung des Elektrolyts ergaben, dass ein Einfluss nur auftritt, wenn der Elektrolyt am ruhenden Quecksilber verändert wird, in völliger Übereinstimmung mit der Forderung der Helmholtzschen Theorie. Wurde das Potential gegen eine Platinelektrode an Stelle des ruhenden Quecksilbers gemessen, so blieb überhaupt kein erheblicher Einfluss des Elektrolyts mehr bestehen. Es folgt daraus, dass Platin gegen die verschiedenen Elektrolyten eine Spannung von rund 0·8 V haben muss. Der Verf. findet diesen Wert unwahrscheinlich; thatsächlich handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach nur um das Oxydationspotential des in den Elektrolyten aufgelösten Luftsauerstoffs. Dem Einwand gegen die „chemische Theorie“, dass nach Ausweis dieser Versuche die Spannung des Quecksilbers gegen die verschiedenen Säuren gleich sein müsse, begegnet der Verf. mit der Bemerkung, dass ja auch die Bildungswärmen des Quecksilberchlorürs = 292 K (richtig 314 K) und des Quecksilbernitrats = 290 K sich nahe stehen! Dass beide Zahlen, von denen die eine sich auf Quecksilber und freies Chlor, die andere sich auf Quecksilber, Stickstoff und Sauerstoff bezieht, gar nicht vergleichbar sind, stört den Verf. ebensowenig, wie die Thatsache, dass die Potentialgleichheit auch in Schwefelsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure etc. bestehen bleibt, deren entsprechende Quecksilberverbindungen eine ganz andere Bildungswärme haben.

Weitere Ansätze, die einzelnen Potentialunterschiede zu ermitteln, ergaben falsche Resultate, wo der unrichtige Wert von Paschen Strahl/$CuSO_4$ benutzt wird; ebenso führt natürlich Pellats Annahme, dass zwischen den Metallen (bezw. ihren Amalgamen) und ihren Salzen keine Spannung besteht, zu Widersprüchen.

Messungen darüber, wo am polarisierten Kapillarelektrometer sich die Spannung geändert hat, ergaben wie notwendig die kapillare Oberfläche als den alleinigen Sitz der Änderung. Es ist dieses an sich selbstverständliche Ergebnis zu erwähnen, weil es früher von dem Veranlasser der vorliegenden Arbeit, F. Exner, in Abrede gestellt worden war.

Schliessliche Erörterungen über die Werte der einzelnen Spannungen ergeben die ganze Unsicherheit der Unterlagen und Schlussweisen, mit denen der Verf. arbeitet. In der ganzen Abhandlung ist kein Versuch, der sich nicht ohne weiteres aus den vom Ref. vertretenen Anschauungen erklären liesse, und sie enthält somit nichts, was die behandelte Frage um einen Schritt vorwärts bringt. *W. O.*

---

137. Über eine Absorptionserscheinung in einigen sehr verdünnten wässerigen Säure- und Alkalilösungen bei Gegenwart von Platinmohr von C. Kellner (Dissert. Strassburg 1895, 31 S.). Es wird über einige Versuche zur besseren Illustration der Adsorptionserscheinungen am Platinmohr berichtet, wie sie seit langer Zeit bekannt und auch von F. Kohlrausch gelegentlich seiner Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Elektrolyte beobachtet worden sind. Nach dem, was über die Adsorptionserscheinungen bekannt ist, konnte das Ergebnis der Versuche vorausgesehen werden: eine ziemlich schnell beginnende und sich dann stufenweise verlangsamende Annäherung an einen Gleichgewichtszustand, der indessen kaum abgewartet werden konnte. Die vom Verf. benutzte Methode der elektrischen Leitfähigkeit ist für die Verfolgung dieser Vorgänge besonders ge-

eignet, da sie über die sehr geringen Stoffmengen, um die es sich hier handelt, noch genügend Auskunft giebt. In einzelnen Fällen, insbesondere bei Weinsäure und Ammoniak, wurden die reinen Adsorptionsvorgänge dadurch kompliziert, dass noch andere mit dem Verschwinden der Substanz verbundene Vorgänge eintraten. Der Verf. denkt an langsam verlaufende chemische Prozesse; in der That tritt hier vermutlich eine Oxydation durch den Luftsauerstoff unter Vermittelung des Platinmohrs ein.

Schlüsse von allgemeinerem Interesse hat der Verf. nicht gezogen. *W. O.*

---

138. **Über die unbestimmten quantitativen Beziehungen der physikalischen und chemischen Kräfte** von H. Wilde (Mem. and Proc. Manchester Lit. and Philos. Soc. (4) **10**, 61—71. 1896). Der Verf. spricht in Beziehung auf die modernen Entdeckungen über die bestimmten Beziehungen zwischen physikalischen sowie chemischen Kräften (das Energiegesetz und eine Anzahl anderer Gesetze) seine Überzeugung dahin aus, dass auch ein Gesetz der unbestimmten oder unbegrenzten Beziehungen nachweisbar sei. Untersucht man die von ihm angeführten Beispiele, so kommen sie meist darauf hinaus, dass bei gegebener Energiemenge der eine Faktor beliebig gross gemacht werden kann, wenn man den andern entsprechend klein macht. Dies gilt z. B. für das erste Beispiel der Steigerung der Kraft durch den Hebel, und für das letzte der Bewegung unbegrenzter Kupfermengen in einer Reihe unpolarisierbarer Zellen durch die elektromotorische Kraft eines einzelnen Daniellelements. „Angesichts der ausgedehnten Anwendung des Prinzips der unbegrenzten quantitativen Beziehungen der mechanischen und molekularen Kräfte kann gemäss dem Gesetz der Stetigkeit erwartet werden, dass das Prinzip nicht auf die Kräfte der anorganischen Welt beschränkt sein wird. Auch findet es in der belebten Natur Anwendung 1. in der unbegrenzten Zunahme der physiko-vitalen Kraft durch die Multiplikation der Organismen von einzelnen Keimen; 2. in der unbegrenzten Zunahme derselben Kraft durch die Vervielfältigung höherer organischer Spezies durch Individuen, die mit besonderen Organen und Funktionen versehen sind; und 3. in der Umwandlung der vitalen Kräfte in mentale, wodurch wir zur Anschauung das Prinzip der inkommensurablen Beziehungen der mentalen Energie gebracht werden, indem bestimmte Gedanken individueller Geister das Leben, die Gedanken und Schicksale der Menschheit (zum Guten oder Bösen) durch vergangene und künftige Zeiten regeln." *W. O.*

---

139. **Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen** von M. Margules (Sitzungsber. Wien. Ak. (2) **104**, Dez. 1895. 36 S.). Auf Grund der Annahme der Gültigkeit der Gesetze idealer Gase werden thermodynamische Beziehungen zwischen den Dampfdrucken, Mischungs- und Verdampfungswärmen u. s. w. entwickelt, und auf das Verhältnis zwischen der Zusammensetzung einer Mischung und ihres gesättigten Dampfes angewendet. Von der Wiedergabe des Inhaltes der Abhandlung kann abgesehen werden, da der grösste Teil desselben, wie der Verf. in einer nachträglichen Anmerkung hervorhebt, durch die Arbeit von Duhem (**5**, 332) vom Jahre 1894 vorausgenommen ist. Von dieser unterscheidet sich die vorliegende Abhandlung besonders durch die Berechnung einiger experimentell untersuchten Fälle. *W. O.*

Bücherschau.

Leitfaden der praktischen Physik; mit einem Anhange: das absolute Mass-System von Dr. F. Kohlrausch. Achte vermehrte Auflage. XXIV u. 492 S. Leipzig, B. G. Teubner 1896. Preis: M. 7.—.

Die in schneller Folge (vgl. **9**, 773) nacheinander erscheinenden Neuauflagen des vorliegenden Musterwerkes, das nunmehr ein Vierteljahrhundert lang seine segensreiche Wirkung ausgeübt hat, beweisen, dass es trotz der mehreren, inzwischen erschienenen, ähnliche Dinge behandelnden Werke seinen Wirkungskreis nicht nur behalten, sondern mehr und mehr erweitert hat. Auch auf den Inhalt und den Umfang bezieht sich die Erweiterung; der letzte ist um etwa vier Bogen gewachsen, und der erste weist eine grosse Anzahl neuer Paragraphen auf, unter denen nur 11 Seiten „Technisches", eine Fülle wichtiger Erfahrungen für die Laboratoriumsarbeit enthaltend, hervorgehoben werden soll. Die physikalische Chemie hat gleichfalls wieder etwas eingehendere Berücksichtigung gefunden, als in der vorigen Auflage.

In der Vorrede findet sich eine Warnung gegen die schnell sich verbreitende Gewohnheit, die Apparate dem Praktikanten gebrauchsfertig zu übergeben, so dass er fast nur, wie in der „Urania", einen Knopf zu drücken braucht, um die ihm gestellte Aufgabe zu erfüllen. „Das Darbieten von ohne weiteres gebrauchsfertigen Methoden und Apparaten sollte nicht weiter getrieben werden, als ein durchführbarer Betrieb eines stark besuchten Laboratoriums dies fordert." Für diese Bemerkung ist der Ref. dem Verfasser besonders dankbar angesichts der stillen Kämpfe, welche die Durchführung des entgegengesetzten Prinzipes, die Entwicklung der Fähigkeit der Selbsthilfe im Laboratorium, mit sich bringt. *W. O.*

Studien zur chemischen Dynamik. Nach J. H. van't Hoffs Etudes de dynamique chimique bearbeitet von Dr. E. Cohen. Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff. VI und 282 S. Amsterdam, F. Müller & Co., und Leipzig, W. Engelmann. 1896. Preis M. 6.—.

Jedem Mitarbeiter unserer Wissenschaft ist der grosse Einfluss bekannt, den van't Hoffs bahnbrechendes Werk auf die Entwicklung der allgemeinen Chemie geübt hat. Die vorliegende zweite Ausgabe hat von der ersten, französisch geschriebenen, die allgemeine Anordnung beibehalten, nur ist sie innerhalb dieses Rahmens um die wichtigsten Arbeiten bereichert worden, die inzwischen ausgeführt worden sind. Man darf nicht etwa eine einigermassen vollständige Zusammenstellung beispielsweise aller Untersuchungen über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erwarten; vielmehr sind die typischen Erscheinungen durch je eine oder einige Versuchsreihen erläutert, die zumeist den Arbeiten entnommen sind, die von van't Hoff entweder selbst, oder doch unter seiner Leitung in seinem Laboratorium ausgeführt worden sind. Auf diese Weise hat das Buch in sehr glücklicher Weise seinen ursprünglichen Charakter gewahrt und ist doch gleichzeitig ganz auf der Höhe der Zeit geblieben.

Eines empfehlenden Wortes bedarf es bei dem Werke des Meisters natürlich nicht; es genügt auf dessen Vorhandensein aufmerksam zu machen.

Bei der Korrektur ist S. 214 ein Druckfehler stehen geblieben; es muss Zeile 10 v. o. statt Kalk- heissen Kalk. *W. O.*

Vorlesungen über Gastheorie von L. Boltzmann. I. Teil: **Theorie der Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden.** VIII und 204 S. Leipzig, J. A. Barth (A. Meiner) 1895. Preis M. 6.—.

Schon neulich wurde bemerkt, dass das Interesse für die wissenschaftliche Ausbildung der kinetischen Hypothese, welches (im Gegensatze zu der mehr populären Anwendung in den Nachbargebieten, insbesondere der Chemie) lange Zeit so gut wie völlig verschwunden war, sich wieder zu regen beginnt. Wenn es überhaupt möglich sein sollte, dies Dornröschen aus seinem Schlafe zu erwecken, so ist unzweifelhaft der Verfasser der berufene Ritter dazu. Für den „Studierenden der physikalischen Chemie", der in der Vorrede an das Werk von O. E. Meyer gewiesen wird, ist die Hecke analytischer Dornen, die darum gewachsen sind, allerdings meist undurchdringlich, und damit wird wohl im Zusammenhange stehen, dass die fragliche Hypothese so wenig reelle Fortschritte unserer physikalischen Kenntnisse bewirkt hat. Der Verf. hofft, dass dies anders wird, und weist insbesondere auf gewisse neue Ergebnisse der Rechnung hin, welche durch den Versuch geprüft werden könnten (S. 181 u. 182). Ebenso gelangt er S. 193 zu Formeln, welche zu ungewohnten Schlüssen führen. „Wir hätten da gewissermassen eine lebendige Kraft, welche noch halb als sichtbare lebendige Kraft zu betrachten, halb schon in Wärmebewegung übergegangen ist, und daher in den Ausdruck für die Entropie in einer Weise eingeht, die aus den Gesetzen der statischen Erscheinungen nicht vorauszusehen ist."

Als Motto hat der Verf. das Goethesche Wort gewählt: Alles Vergängliche ist nur ein Gleichnis. Der Spruch hat die bemerkenswerte Eigenschaft, dass er umgekehrt werden kann und dann eine der allgemeinsten Wahrheiten in der Geschichte der Wissenschaften aussagt: Alles Gleichnis ist vergänglich!

W. O.

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$ **als Funktion der Atomsumme oder Densitätszahl** $p+q+r$ von J. A. Groshans. VI und 224 S. Berlin, Friedländer & Sohn. 1895. Preis M. 6.—.

Es ist schon früher (**2**, 159; **3**, 134 u. ff.) auf die Bemühungen des Verf. hingewiesen worden, stöchiometrische Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Verbindungen und der Zahl der in ihnen enthaltenen Atome (wobei einzelne derselben mit konstanten ganzen Faktoren, eben den Densitätszahlen, multipliziert werden) aufzufinden. Diese Bemühungen haben bisher zu keinen einfachen und allgemeinen Ergebnissen geführt, und auch in dem vorliegenden Bande wird man solche vergeblich suchen. Es kann daher bezüglich der Richtung, in der sich die Gedanken des Verf. bewegen, auf die früheren Besprechungen verwiesen werden.

In der Vorrede bemerkt der Verf.: „Die chemischen Arbeiten des Verfassers geben ein Beispiel für einen Vorgang, der in der Geschichte der Wissenschaft nicht vereinzelt dasteht, dass sich nämlich ein Forscher durch gewisse Umstände genötigt sieht, neue unbekannte Wege einzuschlagen, und dann auch bisweilen neue Resultate erhält, die aber insoweit anachronistisch sind, als sie ausserhalb des eben eingeschlagenen Weges der Wissenschaft liegen, und die daher erst nach einiger Zeit zur allgemeinen Kenntnis gelangen können." *W. O.*

Encyklopädie der Elektrochemie. Bd. 6: **Die Sekundär-Elemente, auf Grundlage der Erfahrung dargestellt** von P. Schoop. III. Teil. X und 204 Seiten. Halle, W. Knapp 1896. Preis: M. 8.—.

Der dritte Teil des Werkes, dessen frühere Bände bereits angezeigt worden sind, schliesst sich diesen in seiner Anlage und Ausführung an. Er behandelt zunächst die vom gewöhnlichen Bleisammler verschiedenen Formen, insbesondere den alkalischen Zink-Kupfer-Sammler. Eine kurze Besprechung einiger anderer Zusammenstellungen ist angefügt. Den zweiten Teil des Bandes bilden Erörterungen über die praktische Anwendung der Sammler für Eisenbahnwagenbeleuchtung und den Antrieb von Schiffen und Wagen. Auch hier finden wir ziemlich heterogenes Material, unter dem sich wie früher recht vieles Wertvolle befindet.

In der Vorrede äussert sich der Verf. über seine Gründe, welche ihn abgehalten haben, die Fortschritte der neueren theoretischen Elektrochemie seinem Werke zu gute zu machen, dahin, dass diese „nur vom kleineren Teil der auf Beachtung Anspruch machenden Physiker und Chemiker bis jetzt adoptiert worden" sei. Hierbei ist sicher etwas beim Verf. fehlerhaft; entweder seine Statistik, oder der Grad der „Beachtung", den er den verschiedenen Gelehrten zubilligt. Ein unfreiwilliges Beispiel, wie unsicher die älteren Anschauungen sind, hat er selbst auf Seite 127 geliefert, wo er über den Vorgang im Eisenelement nicht ins klare kommen kann, während der Ansatz der einfachen Ionenvorgänge, die hier stattfinden, sofort Klarheit schafft. *W. O.*

Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1896 von Dr. J. M. Eder. 10. Jahrgang. VIII und 645 S. Halle, W. Knapp 1896. Preis M. 8.—.

Mit erfreulicher Regelmässigkeit und Schnelle ist auch in diesem Jahre der Bericht über alle im Jahre 1895 erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der Lichtbilderei erschienen. Unter den Autoren der Originalbeiträge sieht man zunehmend mehr und mehr die Männer der reinen Wissenschaft erscheinen, zum Zeichen, dass der Wert dieses vortrefflichen Sammelwerkes auch ausserhalb der Kreise der Künstler und Techniker erkannt und anerkannt wird. Es lässt sich somit wohl die Hoffnung aussprechen, dass die physikalische Chemie sich bald mehr als bisher diesem so überaus dankbaren und vielfach durch die letzten Fortschritte leicht aufschliessbaren Gebiete zuwenden wird. Vielleicht ist für die Photochemie eine Entwickelung nicht fern, wie sie in den letzten Jahren die Elektrochemie erfahren hat; die für diese so charakteristische enge Verbindung zwischen Wissenschaft und Praxis würde auch hier nicht fehlen; ist sie doch durch das unermüdliche Wirken des verdienten Herausgebers des Jahrbuches auf das beste vorbereitet. *W. O.*

Lehrbuch der Experimentalphysik von Dr. E. von Lommel. 3. Aufl. XI und 556 S. Leipzig, J. A. Barth (A. Meiner). 1896. Preis M. 6.40.

Nach Ausweis der Vorrede ist die dritte Auflage gegen die vorige nur wenig verändert. Die schnell aufeinanderfolgenden Ausgaben beweisen, dass die Vorzüge des Buches von einem weiteren Kreise Lernbedürftiger anerkannt werden. Es wird also genügen, auf die früheren Besprechungen (**11**, 720 und **16**, 190) zu verweisen. *W. O.*

Magnetische Kraftfelder. Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion dargestellt auf Grund des Kraftlinienbegriffes von H. Ebert. 1. Teil, XVIII und 223 S. Leipzig, J. A. Barth (A. Meiner) 1896. Preis M. 8.—.

Obwohl der Gegenstand des Buches dem gegenwärtigen Interessenkreise der physikalischen Chemie etwas ferner liegt, soll doch nicht unterlassen werden auf das vorliegende Werk hinzuweisen. Es ist schon bei früherer Gelegenheit bemerkt worden, dass möglicherweise in kurzer Zeit auch das Gebiet des Magnetismus und der damit zusammenhängenden elektrischen Erscheinungen für uns von unmittelbarer Bedeutung werden kann; für den, der an dieser Entwicklung mitzuarbeiten wünscht, wird das Buch ein vortrefflicher Führer sein. Der Verf. zeigt in der Anordnung und Darstellung seines Stoffes eine ganz hervorragende Lehrbegabung, die sich wesentlich in seiner Fähigkeit zeigt, den zu lehrenden Gegenstand in möglichster Unmittelbarkeit, Schlichtheit und Freiheit von entbehrlichen Nebensachen auf den Leser wirken zu lassen. Entgegen dem vorwiegend üblichen Verfahren, den Schüler durch einen langen beengten Weg eines formalen „Beweises“ zu den Sachen selbst zu führen, bringt er diese zuerst, mit entsprechender Betonung ihrer Bedeutung und Tragweite, und schliesst daran, was für die Erlangung des Ergebnisses nötig erscheint. Es entspricht diese Methode ganz und gar der durch Mayer und Kirchhoff angebahnten Auffassung der Wissenschaft als einer „Beschreibung“ der Thatsachen; nicht der sogenannte Beweis eines Satzes, der in verzweifelt häufigen Fällen sich bei genauerer Betrachtung als eine versteckte Erschleichung ausweist, ist für die Wissenschaft das Wesentliche, sondern nach der Ermittelung seiner Richtigkeit in einzelnen Fällen die Bestimmung seiner Tragweite oder des Umfanges der Thatsachen, die er zusammenfasst.

Das Buch bezweckt eine Einführung in die Lehre vom Magnetismus, vom Elektromagnetismus und von der Induktion. Es behandelt den Magneten und das magnetische Feld nach den verschiedenen Richtungen (wobei der Ref. nicht unterlassen kann, wiederum gegen die unhaltbare Bestimmung der „absoluten Dimensionen“ magnetischer Grössen nach Maxwell ohne die Einführung des von dem Mittel herrührenden Koëffizienten zu protestieren), nach den verschiedenen Beziehungen, wo besonders auf die schöne Darstellung der mechanischen Bilder magnetischer Erscheinungen hingewiesen werden mag, und in einem zweiten Abschnitt die magnetischen Eigenschaften des einfachen Stromes, seine Wechselwirkung mit einem Magneten und mit einem anderen Strome. Für den zweiten Band sind die Erscheinungen der Induktion, die Wechselströme, die Verwandlung elektrischer Energie in Wärme, die Elektrooptik mit den elektrischen Schwingungen u. a. in Aussicht genommen; wir haben also eine ziemlich vollständige Darstellung der Probleme zu erwarten, die in den letzten Jahren den grössten Teil der Physiker beschäftigt haben.

Einen besonderen Vorzug des Buches, wenn auch vielleicht nicht in aller Augen, bildet die stark zur reinen Energetik hinneigende Behandlung der quantitativen Verhältnisse. Das Buch war im Sinne des Kraftlinienbegriffes konzipiert; die eigene Entwickelung des Verf. hat indessen, wie es scheint, den ursprünglichen Standpunkt ein wenig nach der angedeuteten Seite hin verschoben. Darüber äussert der Verf. sich in der Vorrede folgendermassen: „Über den Wert von energetischen Betrachtungen streitet man noch; dennoch kann nicht geleugnet werden, dass der Energiebegriff gerade auf elektrodynamischem Gebiete eine hervorragend

wichtige Rolle spielt. Es lässt sich zeigen, dass das wesentlich Unterscheidende der verschiedenen Theorien der elektrischen und magnetischen Feldzustände in der Deutung des Energieinhaltes, der jedes einzelne Raumelement erfüllt, zu suchen ist. Die Vorstellungen der Energielokalisation, der Energiewanderung haben sich hier als äusserst fruchtbar erwiesen, und die wichtigste Anwendung des Gebietes, die Erzeugung von Starkströmen durch Induktion, der Motorenbetrieb, die Kraftübertragung beruhen auf Umwandlung mechanischer Energieformen in elektromagnetische Feldenergie und umgekehrt. Da die Betrachtung solcher Umwandlungen auch in diesem Buche eine hervorragende Rolle spielt, hätte es „magnetische Energiefelder" betitelt werden können."

Auf einige andere bemerkenswerte Seiten des Buches wird vielleicht bei der Anzeige des zweiten Bandes eingegangen werden können; inzwischen darf es als ein überaus klarer und angenehmer Führer in das Studium der behandelten Gebiete warm empfohlen werden. *W. O.*

J. C. Poggendorffs biographisch-litterarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften. Dritter Band, die Jahre 1858 bis 1863 umfassend. Herausgegeben von Dr. B. W. Feddersen und Dr. A. J. von Oettingen. Leipzig, J. A. Barth (A. Meiner) 1896. Preis der Lieferung M 3.—.

Mit der Herausgabe der längst ersehnten Fortsetzung des Poggendorffschen Handwörterbuches haben sich die Verfasser ein grosses und dauerndes Anrecht auf den Dank der Wissenschaft erworben. Jeder Naturforscher, der mit geschichtlichen Fragen aus seiner Wissenschaft zu thun hat, oder der auch nur litterarische Auskunft darüber braucht, wo er die Originalmitteilungen seiner Autoren aufzusuchen hat, kennt den Wert jener beiden Bände Poggendorffs und hat deren Fortsetzung schmerzlich vermisst. Diesen Wünschen steht nunmehr Erfüllung bevor, da die Fortführung des Werkes bis 1883, und von dort bis 1900 begonnen ist, bezw. in absehbarer Zeit in sicherer Aussicht steht. Da eben in London die von der Royal Society angeregte internationale Versammlung zur Herstellung eines allgemeinen wissenschaftlichen Schriftenverzeichnisses vom Jahre 1900 an zusammengetreten ist, von deren Thätigkeit ein gedeihliches Ergebnis erwartet werden darf, so erscheint auch für eine fernere Zukunft eine geordnete Übersicht der gesamten Thätigkeit der Naturforschung gesichert.

Beim Vergleich mit den Poggendorffschen Bänden fällt an der Fortsetzung die sehr erhebliche Verbesserung in der Anordnung des Druckes auf, durch welche eine früher nicht vorhanden gewesene leichte Übersicht gesichert ist. Der Anschluss an die älteren Bände ist durch Kennzeichnung der Namen erreicht, die schon dort vorkamen und auch der hier behandelten Periode angehören.

Der dritte Band ist auf etwa 15 Lieferungen von je 12 Bogen Quart veranschlagt; das Manuskript dazu ist nahezu fertiggestellt. Unmittelbar nach Vollendung des Druckes darf die Ausgabe des vierten Bandes erwartet werden.

In letzter Zeit hat der Ref. wiederholt auf die so ungemein erfreuliche Erscheinung hinweisen dürfen, dass das Interesse an der Geschichte der eigenen Wissenschaft bei den Naturforschern sich in schneller Zunahme befindet. Das vorliegende Werk ist ein weiterer und ungemein wichtiger Schritt auf diesem Wege.

W. O.

Grundriss der Wärme für Studierende und Schüler von R. T. Glazebrook, deutsch von O. Schönrock. VI und 280 S. Berlin, S. Calvary & Co. 1896. Preis M. 3. 60.

Das Buch ist unmittelbar für den Zweck des Unterrichts geschrieben, indem es in gut überlegter Stufenfolge eine Reihe von Versuchen über die Erscheinungen der Wärme bringt, an die sich entsprechende Rechnungen anschliessen; den Beschluss jedes Kapitels bilden Aufgaben, deren Lösung das Gelernte befestigen und seinen Gebrauch geläufig machen sollen. Es verdient in dieser Hinsicht alles Lob und wird sowohl dem Lehrer an der Mittelschule, wie an der Universität viele nützliche Anregung bieten.

Die wenigen geschichtlichen Bemerkungen sind, wie so oft, zum Teil durch Irrtümer zu gunsten der Nationalität entstellt, welcher der Verfasser angehört. So findet S. 8 und 265 wieder die bereits so oft widerlegte, von Tait aufgebrachte Behauptung, dass Mayer zu seiner Berechnung des Wärmeäquivalents nicht berechtigt gewesen sei, und erst Joule durch die Versuche über die Ausdehnung der Gase ohne äussere Arbeit die Grundlage dazu geliefert habe. Es soll hier nochmals wiederholt werden, dass sich Mayer dieser Voraussetzung vollkommen klar bewusst war, und dass er sie auf Grund der Versuche von Gay-Lussac machte, der lange vor Joule eben dieselbe Thatsache festgestellt hatte. Wenn es auch erklärlich ist, dass einmal ein englischer Autor von diesem Verhältnis ungern Notiz nimmt, so sollte doch ein deutscher Übersetzer nicht dazu helfen, fremdländische Vorurteile auszubreiten, am wenigsten, wenn er als Angehöriger unserer Reichsanstalt zeichnet.

W. O.

Über Leben und Werke von Rafaello Piria von Stanislaus Cannizzaro, ins Deutsche übersetzt von A. Miolati. 77 S. Zürich, E. Speidel. 1895. Preis M. 1·50.

Das mit grosser Wärme geschriebene Lebensbild des hervorragenden italienischen Chemikers wird nicht nur von seinen Schülern und Landsleuten, sondern auch von allen, die sich für die Geschichte der Chemie interessieren, gern gelesen werden. Ähnlich, wie F. Neumann und E. Mitscherlich ihr ganzes Leben lang vergeblich um die Erlangung ausreichender Räume und Mittel zur Ausführung ihrer Unterrichtsideale zu kämpfen hatten, sehen wir auch Piria unter den gleichen Schwierigkeiten leiden; auch er hat in seinem ganzen Leben es nicht erreichen können, ein leidliches Unterrichtslaboratorium einrichten und unterhalten zu dürfen.

Ein sehr deutlich hervortretender Zug ist die dauernde Dankbarkeit, die Piria seinem Lehrer Dumas, der ihn auf das entgegenkommendste in seinem Laboratorium aufgenommen hatte, durch sein ganzes Leben bewahrte. Auch auf seinen Schüler und Biographen scheinen diese Empfindungen übergegangen zu sein, während das Verhältnis zu Liebig sich in der Nähe des Gefrierpunktes hält. Die Darstellung des Verhältnisses zwischen Liebigs und Wöhlers Arbeit über Amygdalin und den entsprechenden Arbeiten von Piria über Salicin wird dadurch so weit beeinflusst, dass man von einer Verletzung der geschichtlichen Objektivität reden muss. Dem zu Lobenden wird durch solche, einen unmittelbaren Widerspruch erregende Darstellungen der schlechteste Dienst erwiesen.

W. O.

Die Massanalyse von Dr. A. Spiecker. 58 S. Bonn, F. Cohen. 1896. Preis M. 1.20.

Ein kurzes Lehrbuch der Massanalyse, in welchem das Nötigste für den Laboratoriumsunterricht zusammengestellt ist. Unrichtigkeiten von Belang sind dem Ref. nicht aufgefallen, wohl aber einige Lücken. So wäre ein Hinweis auf die Verschiedenheiten der alkalimetrischen Indikatoren bezüglich ihrer Stärke, und daher ihrer Anwendungsgebiete, sehr aufklärend gewesen. Ebenso fehlt eine Tabelle der benutzten Atomgewichte, so dass man nicht ersehen kann, welche als die „genaueren“ angesehen worden sind. Endlich sind ganz und gar keine Angaben über die zu erstrebende Genauigkeit und die Grenze der unvermeidlichen Fehler gemacht. Klarheit über diesen letzteren Punkt findet sich so selten beim durchschnittlichen Chemiker und ist doch für eine verständige Anwendung der analytischen Methoden eine unumgängliche Voraussetzung. *W. O.*

Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen von H. Behrens. Zweites Heft: Die wichtigsten Faserstoffe. VIII und 108 S. Preis M. 5.—. Drittes Heft: Aromatische Amine. VII und 135 S. Preis M. 4.50. Hamburg und Leipzig, L. Voss. 1896.

Bei Gelegenheit der Anzeige des ersten Heftes (**18**, 691) ist bereits bemerkt worden, dass der Verf. es unthunlich gefunden hat, eine systematische Bearbeitung der ganzen organischen Chemie für die mikrochemische Analyse zu unternehmen und sich mit der Bearbeitung einer Auswahl der wichtigsten Stoffe begnügt. Die beiden vorliegenden Hefte behandeln Gegenstände von der erheblichsten praktischen Bedeutung. Heft II bringt nach einer kurzen Schilderung des Apparats und der Reagentien eine Beschreibung der wichtigsten Faserstoffe im gewöhnlichen und polarisierten Lichte; darnach ihres Verhaltens gegen Reagentien. Ein zweiter Abschnitt giebt Anleitung zur Untersuchung von Gewebefasern, ein dritter bezieht sich auf Papier.

Heft III zerfällt in zwei Abschnitte, die künstlichen Basen und die Pflanzenalkaloïde. Während die letzteren schon gelegentlich nach dieser Richtung bearbeitet worden sind, war bei den ersten fast alles neu zu thun.

Über den Wert mikrochemischer Methoden kann kein Zweifel bestehen; hoffen wir, dass das reichliche und sorgfältige Material, das der Verf. bringt, die Verbreitung dieser Verfahren recht sehr beschleunigt. *W. O.*

Encyklopädie der Elektrochemie. VIII. Bd.: Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen von Dr. W. Löb. 42 S. Halle, W. Knapp. 1896. Preis M. 2.—.

Das Werkchen enthält im wesentlichen eine Litteraturzusammenstellung der auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen. Da an allgemeinen Gesetzen hier noch nichts bekannt geworden ist, so wird man sich zur Zeit mit einer Zusammenstellung begnügen müssen; bei der zerstreuten Beschaffenheit des Materials ist es eine verdienstliche Arbeit, die der Verf. uns geliefert hat. *W. O.*

Am 9. August 1896 verschied im vierzigsten Lebensjahre

Jan Willem Retgers,

der hervorragendste moderne Förderer der Lehre von der Isomorphie.

Jan Willem Retgers wurde am 20. Oktober 1856 zu Batavia (Niederländisch Ost-Indien) geboren, wo er den ersten Unterricht von seinem Vater, der Schulinspektor in Java war, erhielt. 1869 begab er sich zu seiner weiteren Ausbildung nach Holland, wo er die Realschule zu Amsterdam besuchte und 1874 absolvierte. In demselben Jahre bezog er das Polytechnikum zu Delft, um sich dem Studium des Berg- und Hüttenfaches zu widmen. 1877 legte er daselbst den ersten und 1880 den letzten Teil des Ingenieurexamens ab. Inzwischen hatte er auch ein Jahre lang die Bergakademie zu Clausthal besucht und sich einige Monate in den Bergwerken von Kerkrade in Limburg aufgehalten. 1880–1881 wurde ihm von der Holländischen Regierung eine einjährige wissenschaftliche Reise durch Belgien, Deutschland, Tirol und Italien aufgetragen. 1881 begab er sich als Staatsingenieur in den Dienst der Niederländischen Regierung, wo er $4^1/_2$ Jahre an der geologischen Aufnahme von Java arbeitete und sich mit Herrn Verbeek (seinem Chef) um Krakatau beschäftigte. August 1887 erhielt er krankheitshalber einen zweijährigen Urlaub nach Europa. Im Januar 1888 hatte er sich genügend erholt, um die Leipziger Universität zu beziehen und sich eingehender mit Mineralogie und physikalischer Chemie zu beschäftigen. Er bestand 1889 sein philosophisches Doktorexamen „magna cum laude" mit einer Inaugural-Dissertation: „Über das spezifische Gewicht isomorpher Verbindungen". Seitdem hat er sich fast ausschliesslich der Wissenschaft gewidmet. Die Ergebnisse seiner Studien, durch welche die Lehre vom Isomorphismus in ein neues Stadium wissenschaftlicher Strenge gebracht wurde, sind sämtlich in den Bänden dieser Zeitschrift veröffentlicht. Unter der Erledigung der Korrekturen für seine letzte, in dem gegenwärtigen Heft erschienene Abhandlung erlag er einem erneuten Anfall der qualvollen Krankheit (nervöses Asthma), die seine letzten Lebensjahre verbittert hatte, ohne ihm die Neigung und Kraft zu wissenschaftlicher Arbeit rauben zu können.

Ehre seinem Angedenken!

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, M. BERTHELOT in Paris, J. W. BRÜHL in Heidelberg,
H. Le CHATELIER in Paris, C. M. GULDBERG und P. WAAGE in Christiania,
A. HORSTMANN in Heidelberg, H. LANDOLT in Berlin, O. LEHMANN in Karlsruhe,
D. MENDELEJEW und N. MENSCHUTKIN in St. Petersburg, VICTOR MEYER in Heidelberg,
W. NERNST in Göttingen, L. F. NILSON und O. PETTERSSON in Stockholm,
L. PFAUNDLER in Graz, W. RAMSAY in London, F. M. RAOULT in Grenoble,
R. SCHIFF in Modena, W. SPRING in Lüttich, F. STOHMANN in Leipzig,
J. THOMSEN in Kopenhagen, T. E. THORPE in London

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

XX. BAND. 4. HEFT.

MIT 9 FIGUREN IM TEXT, NEBST TITEL UND INHALT ZUM XX. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1896.

Ausgegeben am 11. September 1896.